

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-356726

(43)Date of publication of application : 13.12.2002

(51)Int.Cl.

C22C 9/00
C22F 1/08
H01L 23/48
// C22C 9/02
C22C 9/04
C22C 9/05
C22C 9/06
C22C 9/10
C22F 1/00

(21)Application number : 2002-031219

(71)Applicant : NIPPON MINING & METALS CO
LTD

(22)Date of filing : 07.02.2002

(72)Inventor : YAMAMOTO MICHIHARU
NONAKA TOSHIKI
UMEGAKI TAKAHIRO

(30)Priority

Priority number : 2001043278 Priority date : 20.02.2001 Priority country : JP
2001094522 29.03.2001

JP

(54) HIGH-STRENGTH TITANIUM-COPPER ALLOY, ITS MANUFACTURING METHOD,
AND TERMINAL AND CONNECTOR USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a titanium-copper alloy in which strength is improved without reducing flexibility.

SOLUTION: The titanium-copper alloy has a composition consisting of ≥ 2.0 and ≤ 3.0 mass% Ti and the balance copper with inevitable impurities. Average grain size is $\leq 20 \mu\text{m}$, 0.2% proof stress represented by (b) is $\geq 800 \text{ N/mm}^2$. When W-bend tests are carried out in a direction perpendicular to the rolling direction, the bend radius ratio (bend radius/sheet thickness) which is represented by (a) and at which no cracking is brought about, satisfies the relation of $a \leq 0.05 \times b - 40$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the titanium copper alloy with which below 3.5 mass % is contained more than 2.0 mass %, and the remainder consists Ti of copper and an unescapable impurity The high intensity titanium copper alloy with which the bend-radii ratio (bend radii/board thickness) which the crack displayed by a does not generate when 0.2% proof stress as which the diameter of average crystal grain is displayed by 20 micrometers or less and b performs a W-bending trial in the direction of a right angle to a rolling direction or more [800Ns //mm] by two is set to $a \leq 0.05 \times b - 40$.

[Claim 2] Below 3.5 mass % is contained for Ti more than 2.0 mass %. Further Zn, Cr, In the titanium copper alloy with which one or more sorts of Zr, Fe, nickel, Sn, In, Mn, P, and Si are contained below 3.0 mass % more than 0.01 mass % in a total amount, and the remainder consists of copper and an unescapable impurity The high intensity titanium copper alloy with which the bend-radii ratio (bend radii/board thickness) which the crack displayed by a does not generate when 0.2% proof stress as which the diameter of average crystal grain is displayed by 20 micrometers or less and b performs a W-bending trial in the direction of a right angle to a rolling direction or more [800Ns //mm] by two is set to $a \leq 0.05 \times b - 40$.

[Claim 3] The high intensity titanium copper alloy according to claim 1 or 2 characterized by the diameter of average crystal grain being 3-20 micrometers.

[Claim 4] The high intensity titanium copper alloy according to claim 1 to 3 characterized by having performed the last recrystallization annealing at the temperature below the borderline of alpha phase and an alpha+Cu 3Ti phase, and being obtained.

[Claim 5] The manufacture approach of the high intensity titanium copper alloy according to claim 1 to 3 characterized by performing the last recrystallization annealing at the temperature below the borderline of alpha phase and an alpha+Cu 3Ti phase.

[Claim 6] The manufacture approach of the high intensity titanium copper alloy according to claim 5 characterized by cooling with the cooling rate after the last recrystallization annealing of 100 degrees C/second or more, performing 5 - 70% of cold working whenever [post-processing], and performing aging treatment for 15 or less hours for 1 hour or more at 300 more degrees-C or more temperature of 600 degrees C or less.

[Claim 7] The pole connector using high intensity titanium copper according to claim 1 to 4.

[Claim 8] The high-intensity titanium copper alloy characterize by to have the processing organization where Ti be contain below 3.5 mass % more than 2.0 mass % , aging treatment be perform after press working of sheet metal in the titanium copper alloy with which the remainder consist of copper and an unescapable impurity , a crack do not occur in when a grain size number be 5-15 micrometers and bend radii perform a W-bending trial in the direction of a right angle to a rolling direction by 0 before aging treatment , but hardness become 300 or more Hvs after the above-mentioned aging treatment .

[Claim 9] Ti is contained below 3.5 mass % more than 2.0 mass %. Further Zn, Cr, In the titanium copper alloy with which one or more sorts of Zr, Fe, nickel, Sn, In, Mn, P, and Si are contained below 3.0 mass % more than 0.01 mass % in a total amount, and the remainder consists of copper and an

unescapable impurity After press working of sheet metal, aging treatment is a line crack and a grain size number is 5-15 micrometers. And the high intensity titanium copper alloy characterized by having the processing organization where a crack does not occur in when bend radii perform a W-bending trial in the direction of a right angle to a rolling direction by 0 before aging treatment, but hardness becomes 300 or more Hvs after the above-mentioned aging treatment.

[Claim 10] The manufacture approach of the high intensity titanium copper alloy according to claim 8 or 9 characterized by performing the last recrystallization annealing at the temperature below the borderline of alpha phase and an alpha+Cu 3Ti phase, and performing the last cold rolling of 5 - 50% of workability after adjusting a grain size number to 5-15 micrometers.

[Claim 11] The pole connector using high intensity titanium copper according to claim 8 or 9.

[Claim 12] The high intensity titanium copper alloy which consists of remainder copper and an unescapable impurity, and is characterized by for tensile strength being 1200 or more MPas, and conductivity being more than 10%IACS 2.0-3.5 mass % Including Ti.

[Claim 13] The high intensity titanium copper alloy which contains one or more sorts of Cr, Zr, Fe, nickel, Sn, In, Mn, P, and Si under 3.0 mass % more than 0.01 mass % in a total amount under 2.0 mass % more than Zn0.05 mass % further, consists of remainder copper and an unescapable impurity 2.0-3.5 mass % Including Ti, and is characterized by for tensile strength being 1200 or more MPas, and conductivity being more than 10%IACS.

[Claim 14] The manufacture approach of the high intensity titanium copper alloy according to claim 12 or 13 characterized by cold-rolling at 95% or more of workability continuously, holding the condition of the texture of cold rolling succeedingly, and carrying out aging treatment at the temperature of less than 15 hours for 1 hour or more by 340 degrees C or more less than 480 degrees C after hot-rolling at the temperature of 600 degrees C or more.

[Claim 15] The fork mold connector characterized by using a high intensity titanium copper alloy according to claim 12 or 13.

[Claim 16] The high intensity titanium copper alloy characterized by having the processing organization where Ti is contained below 3.5 mass % more than 2.0 mass %, aging treatment is performed after press working of sheet metal in the titanium copper alloy with which the remainder consists of copper and an unescapable impurity, and hardness becomes 345 or more Hvs after the above-mentioned aging treatment.

[Claim 17] 2.0-3.5 mass % Ti is included. More than Zn0.05 mass % further Under 2.0 mass % In the titanium copper alloy which contains one or more sorts of Cr, Zr, Fe, nickel, Sn, In, Mn, P, and Si under 3.0 mass % more than 0.01 mass % in a total amount, and consists of remainder copper and an unescapable impurity The high intensity titanium copper alloy with which aging treatment is characterized by hardness having the processing organization where it becomes 345 or more Hvs after a line crack and the above-mentioned aging treatment after press working of sheet metal.

[Claim 18] The manufacture approach of the high intensity titanium copper alloy according to claim 16 or 17 characterized by cold-rolling at 95% or more of workability continuously after hot-rolling at the temperature of 600 degrees C or more.

[Claim 19] The fork mold connector characterized by using a high intensity titanium copper alloy according to claim 16 or 17.

[Translation done.]

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the high intensity titanium copper alloy excellent in the bending nature used for electronic parts, such as a pole connector, and its manufacture approach, and the pole connector using them further. Moreover, this invention relates to the high intensity titanium copper alloy optimal as an object for fork mold contact with which high intensity is demanded from the metallic material which is a raw material and its manufacture approach, and the fork mold connector using this titanium copper alloy further.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the copper alloy (following titanium copper alloy) containing the titanium of C1990 grade has the outstanding workability and the outstanding mechanical strength, it is widely used for the application of a pole connector etc. as an object for electronic parts. on the other hand -- recent years -- setting -- progress of little[insincere /]-izing of electronic parts -- old -- furthermore, it is remarkable, and since it corresponds to this, it has been required also for the copper alloy strips for electronic parts that stock thickness should be thin. However, although the ingredient became thin, it is required that the reinforcement of the ingredient itself is high in order to maintain the contact pressure of a connector etc., and that bending of components should also be performed with small bend radii in order to achieve the function in a small tooth space. That is, in addition to being high conductivity, it is high intensity and the opposite property that bending nature is good is demanded of the titanium copper alloy.

[0003] Furthermore, since severe and complicated bending shaping is performed also to metal members, such as a pole connector for electronic parts, and a leadframe, with progress of high-density-assembly-izing, such as a cellular phone, a digital camera, and a video camera, it divides as workability besides high intensity, and it is required that bending nature should be good.

[0004] In such a situation, in order to improve the bending nature and the rate of stress relaxation of a titanium copper alloy, the report (for example, JP,7-258803,A) of the manufacture approach of performing solution treatment on the heat treatment conditions which do not exceed 20 micrometers for a grain size number is made. However, the actual condition is being unable to say that it has the bending nature it can not necessarily be satisfied also with the titanium copper which made the above-mentioned improvement to the demand of the bending nature to the copper alloy raw material used for electronic parts, such as a pole connector in recent years, of nature. In order to satisfy a demand about a titanium copper alloy, it is required to improve correlation of reinforcement and bending nature, and it is necessary to also improve the manufacture approach of a titanium copper alloy for that purpose.

[0005] Moreover, when the copper alloy of a Cu-nickel-Si system, a Cu-Cr-Zr system, and a Cu-Cr-Sn system is used when the reinforcement whose tensile strength of the copper alloy for electronic parts is whenever [middle / of 500-800MPa] is required, and high conductivity is required further, brass, phosphor bronze, nickel silver, and, and the high intensity more than 900MPa extent is required from before, beryllium copper and titanium copper are used.

[0006] Meanwhile, recently, the need of FPC (flexible printed wiring board) increases, and amelioration is added also for the connector for FPC. A fork mold connector is the structure of contacting a substrate in the fracture surface of a copper alloy plate unlike the general-purpose connector which is used for the connector for FPC and contacts in respect of a metallic material. Therefore, bending is not performed, but as a fork mold connector, even if bending nature is not good, it is required in the first place that reinforcement should be high.

[0007] As a fork mold connector, also at the lowest, the tensile strength of 1000 or more MPas is required, and in order to be able to respond to various designs, the tensile strength of 1200 or more MPas is concretely required.

[0008] Although stainless steel also has the ingredient which has the tensile strength exceeding 1200MPa(s) by the thing 301 of high intensity, for example, SUS, Indanthrene loess is as low as 2.4%

IACS extent of conductivity, and cannot be used as an object for fork mold connectors. Also at the lowest as a fork mold connector, the conductivity of 10%IACS is required.

[0009] There is beryllium copper as a copper alloy which has the tensile strength of 1200 or more MPas. Moreover, as a high intensity copper alloy, although titanium copper is also leading, in order to obtain the tensile strength of 1200 or more MPas, 4 mass % titanium is made to contain and special processing of MTH (aging processing heat-treatment) etc. must be performed further (5 edited by the metal study ingredient nonferrous materials of a lecture and the present age, p78 (Japan Institute of Metals), etc.).

[0010] However, the titanium copper containing 4 mass %Ti has bad workability, and since a crack generates with hot rolling and it is easy to generate a lug crack with cold rolling, it is difficult to manufacture with a sufficient yield industrially, and it difficult [it] as a raw material for electronic parts to promote a product commercially. Moreover, although MTH processing cold-rolls the titanium copper after aging treatment further and it is the process which carries out a postheat treatment, it is easy to generate a lug crack etc. and it is difficult to manufacture to cold-roll the titanium copper alloy after aging treatment.

[0011] On the other hand, in the manufacturing method of the former [copper / (C1990) / containing 3 mass %Ti / titanium], only the tensile strength of 1000MPa extent is obtained at most. Moreover, although it is known that the ingredient which excelled [JP,7-258803,A] in the bending property, without making a report of the manufacture approach of performing solution treatment on the heat treatment conditions on which crystal grain does not exceed 20 micrometers about a titanium copper alloy, and reinforcement falling [this conventional ingredient / especially] can be manufactured, the titanium copper of high intensity is not obtained. Therefore, as a copper alloy which has the tensile strength of 1200 or more MPas, there were no copper alloys other than beryllium copper, and they were monopolistic commercial scenes.

[0012] However, beryllium copper was not the optimal copper alloy, either and was not what a stress relaxation characteristic is inferior to titanium copper in, and can never be satisfied. Therefore, if the tensile strength of 1200 or more MPas which is high intensity further is obtained from old, since it can become the optimal high intensity copper alloy including a stress relaxation characteristic about the titanium copper alloy which does 2.0-3.5 mass % content of Ti, it waits for the improvement.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In view of this point, it succeeds in this invention, and aims at offering the pole connector ingredient which raised reinforcement without reducing bending nature about a titanium copper alloy. Moreover, this invention aims to let 1200 or more MPas in which tensile strength matches beryllium copper, and conductivity offer the high intensity titanium copper alloy which has more than 10%IACS and its manufacture approach, the electronic parts which used this high intensity titanium copper alloy for the list, especially a fork mold connector.

[0014]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. found out obtaining stably the titanium copper alloy raw material which has the property which raised reinforcement without reducing bending nature by adjusting the last recrystallization annealing conditions (solution treatment conditions) of a titanium copper alloy, subsequent cold rolling conditions, and aging treatment conditions, and investigating correlation between each weighted solidity after the last heat treatment.

[0015] In the titanium copper alloy with which this invention was made based on the above-mentioned knowledge, below 3.5 mass % is contained for Ti more than 2.0 mass %, and the remainder consists of copper and an unescapable impurity When 0.2% proof stress as which the diameter of average crystal grain is displayed by 20 micrometers or less and b performs a W-bending trial in the direction of a right angle to a rolling direction or more [800Ns //mm] by two, the bend-radii ratio (bend radii/board thickness) which the crack displayed by a does not generate is characterized by being set to $a \leq 0.05 \times b - 40$.

[0016] The 2nd description of this invention contains below 3.5 mass % for Ti more than 2.0 mass %. Furthermore, contain one or more sorts of Zn, Cr, Zr, Fe, nickel, Sn, In, Mn, P, and Si below 3.0 mass % more than 0.01 mass % in a total amount, and it sets to the titanium copper alloy with which the

remainder consists of copper and an unescapable impurity. When 0.2% proof stress as which the diameter of average crystal grain is displayed by 20 micrometers or less and b performs a W-bending trial in the direction of a right angle to a rolling direction or more [800Ns //mm] by two, the bend-radii ratio (bend radii/board thickness) which the crack displayed by a does not generate is set to $a \leq 0.05 \times b - 40$.

[0017] Hereafter, the antecedent basis of the above-mentioned numerical definition is explained with an operation of this invention. In addition, in the following explanation, "mass %" shall be meant "%."

A. Although there is an operation which causes spinodal decomposition, generates the modulated structure of concentration in a base material, and secures thereby very high reinforcement when aging treatment of the Cu-Ti alloy is carried out to Ti Ti:2.0 to 3.5% At less than 2.0%, cannot expect a desired consolidation but it lifting-comes to be easy of the deposit of the grain community reaction type which makes Ti containing exceeding 3.5% on the other hand, and lowering on the strength is invited to reverse, or the content deteriorates workability. Therefore, Ti content was specified as 2.0 - 3.5%.

[0018] B. Zn, Cr, Zr, Fe, nickel, Sn, In, Mn, P, Si : in the total amount, 0.01 to 3.0%, each of Cr, Zr, Fe, nickel, Sn, In, Mn, P, and Si does not reduce the conductivity of a Cu-Ti alloy greatly, controls the precipitation of grain boundary reaction type, makes the diameter of crystal grain detailed, and has the operation of raising reinforcement by aging deposit further. Moreover, Sn, In, Mn, P, and Si have the operation which raises the reinforcement of a Cu-Ti alloy by solid solution strengthening. Therefore, if it becomes the content to which one sort or the desired effectiveness according [the content] to said operation at less than 0.01% in a total amount although added by two or more sorts is not acquired, but these elements exceed 3.0% in a total amount on the other hand if needed, the conductivity of a Cu-Ti alloy and workability will be degraded remarkably. Therefore, the content of Zn, Cr, Zr, Fe, nickel, Sn, In, Mn, P, and Si by which one sort of independent addition or two or more sorts of compound addition are made was determined as 0.01% - 3.0% in the total amount.

[0019] Here, among the above-mentioned alloying elements, since Zn can expect the operation which controls heat exfoliation of solder, without reducing the conductivity of a Cu-Ti alloy, it is added especially suitably, but if the effectiveness of a request of the content at less than 0.05% is not acquired and 2.0% is exceeded, conductivity and a stress relaxation characteristic will deteriorate. Therefore, as for the content of Zn, it is desirable that it is 0.05% - 2.0%.

[0020] C. Bending nature is important in order to use complicated components processing, being given with the material strength especially in order to use the property titanium copper alloy of a titanium copper alloy as pole connector material. In case a components design is carried out, 0.2% proof stress which is the index of material strength, and the bending property evaluated by the situation of the bending section when performing bending with various bend radii to ingredient board thickness are taken into consideration. As a result of analyzing quantitatively the bending nature according to the reinforcement and board thickness which are required of electronic parts in recent years, this invention person etc. found out the fixed scale which made both balance, as shown below.

[0021] That is, this invention can offer the titanium copper alloy which high intensity and bending nature can be made to be able to balance and can meet the demand in recent years when the bend-radii ratio (bend radii/board thickness) which the crack displayed by a does not generate is $a \leq 0.05 \times b - 40$, when 0.2% proof stress displayed by b performs a W-bending trial in the direction of a right angle to a rolling direction or more [800Ns //mm] by two. In addition, it is because the high intensity property as a titanium copper alloy is fully unutilizable in less than [800Ns //mm] two having specified 0.2% proof stress of a titanium copper alloy or more [800Ns //mm] as two. Moreover, it sets to this invention and measurement of the diameter of crystal grain is JIS. H The value calculated with the intercept method is used according to 0501.

[0022] In order to raise the reinforcement of a titanium copper alloy, there is a consolidation by work hardening which made proper workability in front of that make proper solid solution strengthening by addition of an alloy element and aging treatment temperature, and they carry out precipitation strengthening and aging, and the desired material property was secured by combining these conventionally. However, when reinforcement was raised only by such consolidation device, bendability

deteriorated, and the case where the field of the material property considered as a request was not arrived at arose. So, when this invention person etc. carries out various trials, in order to have correlation of reinforcement and a bending property to a grain size number and to get the above relation between proof stress and a bend-radii ratio 0.2%, it found out that the diameter of average crystal grain needed to be 20 micrometers or less.

[0023] In addition, in order to raise a bending property, without reducing the reinforcement of an ingredient, it is necessary to specify a grain size number strictly and to make proper whenever [last recrystallization annealing conditions and cold-working], and aging treatment temperature. Moreover, this invention is also the pole connector which used the above titanium copper alloys.

[0024] Next, the manufacture approach of the titanium copper alloy of this invention is characterized by manufacturing the above-mentioned titanium copper alloy by performing the last recrystallization annealing at the temperature below the borderline L of alpha phase shown in drawing 1 , and an $\alpha + \text{Cu}$ 3Ti phase.

[0025] In this invention, it has been to bases cold working following this and to specify [the last recrystallization annealing conditions and] the conditions of aging treatment further. The last recrystallization annealing conditions are performed in order to make easy processing which continues after that, and to adjust the property and grain size number of an ingredient to a list.

[0026] In order to manufacture conventionally the titanium copper alloy with which a crystal grain size does not exceed 20 micrometers, the method of adjusting a crystal grain size is taken by setting processing temperature to the dissolution field of Ti, and making the processing time proper. However, when making it recrystallize by the solution treatment in an elevated-temperature short time, since the homogeneity of the diameter of crystal grain was inadequate, it was difficult [it] for dispersion in a property to produce the improvement in reinforcement while bending nature worsens, although it can plan, and to attain stabilization of high-intensity-izing of a titanium copper alloy with the diameter of crystal grain 20 micrometers or less.

[0027] Then, the result to which this invention person etc. carried out the various trials about recrystallization annealing, The temperature below the α -($\alpha + \text{Cu}$ 3Ti) borderline L which is the boundary of a dissolution-deposit to each presentation, Namely, if the diameter of average crystal grain performs time amount recrystallization annealing which does not exceed 20 micrometers not in the temperature field where all Ti to contain dissolves in Cu but in the temperature field in which a deposit takes place in part Bending nature is good and, moreover, found out that a titanium copper alloy with small dispersion in a property could be offered without reducing reinforcement. In addition, about temperature [of the α -($\alpha + \text{Cu}$ 3Ti) borderline L] y (degree C), Ti concentration can be set to x (%) in simple, and it can approximate by $y = 50x + 650$. In addition, if crystal grain becomes detailed, bending nature will become good, but since the non-recrystallized section may remain and bending nature may deteriorate when the diameter of average crystal grain is set to less than 3 micrometers, the diameter of average crystal grain sets 20 micrometers or less to 3-20 micrometers preferably.

[0028] Moreover, it is desirable to carry out the cooling rate after recrystallization annealing in 100 degrees C/second or more. This is because spinodal decomposition is caused, an ingredient hardens and subsequent processing becomes difficult at the time of cooling, when a cooling rate is less than a second in 100 degrees C /. For this reason, it is desirable, in order that cooling the material-list side which came out of the heating furnace with water or air-water may secure the above-mentioned cooling rate and it may cool an ingredient to homogeneity.

[0029] Furthermore, in order to acquire correlation of proof stress and the property of bending nature the 0.2 above%, it is necessary to specify strictly whenever [subsequent cold-working], and the aging treatment conditions other than recrystallization annealing conditions. Aging treatment is performed, after almost all Ti dissolves and the ingredient by which recrystallization annealing was carried out is processed by cold rolling. As for the workability at the time of the cold rolling, it is desirable to consider as 5 - 70% or less. Although high reinforcement is obtained when this will make aging treatment conditions proper, if desired reinforcement is not obtained in less than 5% of workability since improvement in the reinforcement by work hardening is small, but workability exceeds 70% on the

other hand, it is because bending nature deteriorates and the correlation property of proof stress and the property of bending nature cannot be acquired the 0.2 above%.

[0030] Moreover, as for aging treatment conditions, it is desirable that it is [300 degrees-C or more] 600 degrees C or less. Even if material strength of this does not improve, without fully performing aging treatment as aging treatment temperature is less than 300 degrees C but it performs aging treatment at the temperature of 600 degrees C or more on the other hand, there are many amounts of dissolution Ti (the amount of sludges is), and it is because desired reinforcement is not obtained. Moreover, as for aging time amount, it is desirable that it is 15 or less hours for 1 hour or more. When this cannot expect the reinforcement by aging, and conductive improvement in less than 1 hour but it exceeds 15 hours on the other hand, it is for the lowering on the strength by remarkable overaging to take place.

[0031] As mentioned above, this invention is a titanium copper alloy which is an age-hardening mold copper alloy, is the thing of high intensity excellent in bending nature, and is applied to the bending nature which was small and was excellent, and the pole connector with which high intensity is demanded. Moreover, even if plating processing is carried out after [before processing it into contact of a pole connector] processing, reinforcement and bending nature hardly deteriorate, but the effectiveness of this invention is demonstrated.

[0032] Generally [the above high intensity titanium copper] press working of sheet metal is performed after aging treatment. this invention person etc. found out that bending nature improved further by limiting the range of a grain size number rather than the above while performing aging treatment after press working of sheet metal. Namely, the 3rd description of this invention contains Ti below 3.5 mass % more than 2.0 mass %, and it sets to the titanium copper alloy with which the remainder consists of copper and an unescapable impurity. After press working of sheet metal, aging treatment is a line crack and a grain size number is 5-15 micrometers. And when bend radii perform a W-bending trial in the direction of a right angle to a rolling direction by 0 before aging treatment, a crack does not occur, but it has the processing organization where 300 or more Hvs of hardness become 310 or more Hvs preferably after the above-mentioned aging treatment.

[0033] Moreover, the 4th description of this invention contains Ti below 3.5 mass % more than 2.0 mass %. Furthermore, contain one or more sorts of Zn, Cr, Zr, Fe, nickel, Sn, In, Mn, P, and Si below 3.0 mass % more than 0.01 mass % in a total amount, and it sets to the titanium copper alloy with which the remainder consists of copper and an unescapable impurity. After press working of sheet metal, aging treatment is a line crack and a grain size number is 5-15 micrometers. And when bend radii perform a W-bending trial in the direction of a right angle to a rolling direction by 0 before aging treatment, a crack does not occur, but it has the processing organization where 300 or more Hvs of hardness become 310 or more Hvs preferably after the above-mentioned aging treatment.

[0034] The above high intensity titanium copper alloys can be manufactured by performing the last recrystallization annealing at the temperature below the borderline of alpha phase and an alpha+Cu 3Ti phase, and performing the last cold rolling of 5 - 50% of workability after adjusting a grain size number to 5-15 micrometers. Moreover, aging treatment conditions can be made into the same conditions as the 1st and 2nd description of the above, and such a manufacture approach is also the description of this invention. Furthermore, it is applied to the bending nature which whose 3rd and 4th descriptions were also small, and was excellent, and the pole connector with which high intensity is demanded, and such a terminal and a connector are also the descriptions of this invention.

[0035] Next, this invention persons found out that it was possible to obtain stably the high intensity titanium copper alloy which has the tensile strength of 1200 or more MPas by examining the production process of a titanium copper alloy and adjusting hot rolling conditions, subsequent cold rolling conditions, and the aging treatment conditions following it.

[0036] That is, the 5th description of this invention 2.0-3.5 mass % Is a high intensity titanium copper alloy which contains and consists of remainder copper and an unescapable impurity about Ti, tensile strength is 1200 or more MPas, and conductivity is a thing more than 10%IACS.

[0037] Moreover, the 6th description of this invention 2.0-3.5 mass % Is a high intensity titanium copper alloy which contains, contains one or more sorts of Cr, Zr, Fe, nickel, Sn, In, Mn, P, and Si under 3.0

mass % more than 0.01 mass % in a total amount under 2.0 mass % more than Zn 0.05 mass % further, and consists of remainder copper and an unescapable impurity about Ti, tensile strength is 1200 or more MPas, and conductivity is a thing more than 10%IACS.

[0038] After hot-rolling the above-mentioned high intensity titanium copper alloy at the temperature of 600 degrees C or more, it can be manufactured by cold-rolling at 95% or more of workability continuously, holding the condition of the texture of cold rolling succeeding, and carrying out aging treatment at the temperature of less than 15 hours for 1 hour or more by 340 degrees C or more less than 480 degrees C.

[0039] Moreover, this invention is also a fork mold connector using the high intensity titanium copper alloy which has the 5th and 6th description of the above.

[0040] In the 5th and 6th description, the reason for definition of a component is the same as the 1st and 2nd description of the above. The reason for definition of the weighted solidity in the 5th and 6th description is as follows.

**** Tensile strength :** unlike the general-purpose connector with which the fork mold connector for FPC contacts in respect of a metallic material, a substrate is the structure of making it contacting in the fracture surface of a copper alloy plate, and bending is not performed. Therefore, it is required in the first place that reinforcement should be high. In this invention, tensile strength was used as a strong index. The tensile strength obtained with general-purpose copper alloys, such as brass, phosphor bronze, and nickel silver, is not enough as the tensile strength demanded as a fork mold connector, and in order to enable a response in designs various as an object for fork mold connectors, the tensile strength of 1200 or more MPas is required for it at it.

[0041] **** Conductivity :** as a metallic material for the fork mold connectors for FPC, although it is required in the first place that reinforcement should be high, since a fork mold connector is the structure of contacting in the fracture surface of a metallic material, compared with other connectors, contact resistance is large [a connector]. Although the contact section is used for it as a response, plating with gold, a certain amount of conductivity also as a metallic material is required. Although stainless steel also has the ingredient of high intensity, conductivity is low and it is hard to radiate the heat generated in the contact section. Also at the lowest, the conductivity of 10%IACS is required.

[0042] The high intensity titanium copper alloy which has the 5th and 6th description can be manufactured as follows. After performing cold rolling and heat treatment suitably after hot rolling conventionally as a production process which raises the reinforcement of a titanium copper alloy, there is the approach of performing heat treatment (solution treatment), and adjusting crystal grain to 20 micrometers or less, and making proper the workability and aging treatment temperature of the last cold rolling, and the ingredient which whose tensile strength is 1000MPa extent, and was excellent in bendability with this can be manufactured (JP,7-258803,A). However, in consideration of manufacturability, as for manufacturing the high intensity titanium copper of 1200 or more MPas, the amount of Ti is not yet attained for tensile strength by this manufacture approach in the range of 2.0 - 3.5 mass %. Moreover, as for the tensile strength of 1200 or more MPas, the amount of Ti is not obtained in the range of 2.0 - 3.5 mass % about the above-mentioned MTH treatment.

[0043] In the manufacture approach of this invention, it has been to bases to specify "the material temperature in hot rolling", "the workability of cold rolling before aging treatment", and "aging treatment conditions."

**** Hot rolling :** when hot rolling homogenizes cast structure and rolls it out at an elevated temperature further, dynamic recrystallization is made to start, subsequent processing is made easy, but if material temperature becomes 600 degrees C or less at the time of hot rolling, in order that a titanium copper alloy may cause spinodal decomposition and may harden it rapidly, dispersion in a property will produce it while cold working after it becomes difficult. Therefore, we decided to hold the material temperature at the time of hot rolling at 600 degrees C or more, and to perform it. Moreover, if it does not quench, since an ingredient hardens and subsequent strip processing becomes difficult, as for cooling after hot rolling, it is desirable to carry out the cooling rate of an ingredient in 200 degrees C/second or more with water cooling etc.

[0044] ** Cold rolling : conventionally, after performing cold rolling and annealing suitably and making a titanium copper alloy into predetermined board thickness with cold rolling after hot rolling, heat treatment (solution treatment) of an elevated-temperature short time was further performed before aging treatment. That is, although carried out for accumulating, in order [for which heat treatment adjusting a material property and subsequent processing are made easy] to heat-treat from hot rolling termination before aging treatment, moderate workability of cold rolling cannot be set up, but reinforcement falls and becomes difficult [it / to obtain desired high intensity].

[0045] However, 95% or more of strong processing is attained also with subsequent cold rolling by specifying the processing conditions of said hot rolling strictly. Here, reinforcement rises as workability generally becomes high, but in order to obtain the tensile strength of 1200 or more MPas in subsequent aging treatment, workability of cold working was made into 95% or more by specifying workability strictly and making it 95% or more of workability, because it became possible to obtain the tensile strength of 1200 or more MPas.

[0046] ** Aging treatment : further, while the ingredient which finished cold rolling raises reinforcement more, in order to improve properties, such as elongation, spring nature, and conductivity, aging treatment is performed. Having made the aging treatment conditions at this time into 340 degrees C or more less than 480 degrees C Since the cold rolling workability before aging treatment is 95% or more and strong processing as it is for reinforcement and conductivity not to improve without fully performing aging treatment as aging treatment temperature is less than 340 degrees C and is 480 degrees C or more Short-time aging treatment also changed into the overaging condition, and since reinforcement fell and a desired property was not acquired, it considered as 340-degree-C or more less than 480-degree C temperature requirement.

[0047] Moreover, having made aging treatment time amount into less than 15 hours for 1 hour or more could not expect the reinforcement by aging, and conductive improvement, but since lowering on the strength according that it is 15 hours or more to remarkable overaging took place, it could be less than 15 hours for 1 hour or more in less than 1 hour.

[0048] Generally [the above high intensity titanium copper] press working of sheet metal is performed after aging treatment. this invention person etc. found out that the dimensional change after aging treatment could be reduced substantially by performing aging treatment after press working of sheet metal. That is, Ti is contained below 3.5 mass % more than 2.0 mass %, aging treatment is performed after press working of sheet metal in the titanium copper alloy with which the remainder consists of copper and an unescapable impurity, and the 7th description of this invention has the processing organization where hardness becomes 345 or more Hvs after the above-mentioned aging treatment.

[0049] 2.0-3.5 mass % The 8th description of this invention contains Ti. More than Zn0.05 mass % further Moreover, under 2.0 mass % In the titanium copper alloy which contains one or more sorts of Cr, Zr, Fe, nickel, Sn, In, Mn, P, and Si under 3.0 mass % more than 0.01 mass % in a total amount, and consists of remainder copper and an unescapable impurity Aging treatment has the processing organization where hardness becomes 345 or more Hvs after a line crack and the above-mentioned aging treatment after press working of sheet metal.

[0050] After hot-rolling the high intensity titanium copper which has the 7th and 8th description of the above at the temperature of 600 degrees C or more, it can cold-roll and manufacture at 95% or more of workability continuously, and such a manufacture approach is also the description of this invention. Moreover, especially the high intensity titanium copper that has the 7th and 8th description is suitable for a fork mold connector, and such a fork mold connector is also the description of this invention.

[0051]

[Example] The 1st example which shows the desirable alloy presentation range especially explains [1st example] this invention still more concretely. First, electrolytic copper or oxygen free copper was used as the raw material, and the copper alloy ingot (50mmtx100mmwx200mml) of the various presentations shown in a table 1 (example) and a table 2 (example of a comparison) with a RF fusion furnace was ingoted. Next, hot rolling after 1-hour heating was performed for each [these] ingot at the temperature of 850-950 degrees C, and the plate of 8mm thickness was obtained. In addition, material temperature

after the hot rolling in that case was made into 650 degrees C or more, and after hot rolling carried out water cooling of the ingredient. Subsequently, after having ground the oxidizing zone of the front face of a plate, repeating rolling and recrystallization annealing after clearance, performing acid washing suitably and performing recrystallization annealing (solution treatment) on condition that tables 1 and 2, cold rolling and aging treatment were performed and the ingredient of 0.2mm thickness was obtained. In addition, cooling after recrystallization annealing was performed by supplying to the underwater one after heat treatment. It checked that the cooling rate at this time was 200 degrees C/second or more by attaching a thermocouple in a material-list side. Moreover, into a table, the value calculated by the simple formula ($y=50x+650$) which mentioned above the temperature of α -(α +Cu 3Ti) borderline is written in addition. As shown in a table 1, in this invention, it is below α -(α +Cu 3Ti) borderline, and the temperature of less than 50 degrees C performed recrystallization annealing.

[0052]

[A table 1]

No.	組成 (単位: 質量%)		製造条件				時効処理条件	
	Ti	その他	α - α +Cu ₃ Ti 境界線の温度 (℃)	再結晶温度 (℃)	平均結晶 粒径 (μ m)	冷間圧延 加工度 (%)	加熱温度 (℃)	加熱時間 (時間)
1	3.2	-	810	770	10	50	380	6
2	2.9	-	795	750	5	40	400	6
3	2.6	-	780	750	5	40	420	6
4	2.4	-	770	750	5	40	420	6
5	3.5	-	825	770	10	50	400	6
6	3.0	-	800	770	10	50	400	6
7	2.9	Zn1.0	795	750	10	50	380	10
8	2.2	Sn0.21	760	750	10	30	380	10
9	2.5	Cr0.10	775	750	10	65	380	6
10	3.0	Zr0.15	800	770	10	60	380	6
11	3.2	Fe0.20	810	750	5	50	400	6
12	2.7	Ni0.30	785	750	10	50	380	6
13	3.2	In0.25	810	770	5	40	420	6
14	3.0	Mn0.10	800	750	10	50	380	10
15	3.1	P0.07	805	750	5	50	400	10
16	2.8	Si0.13	790	750	10	30	380	6
17	2.7	Zn0.70, Cr0.30, Zr0.15	785	750	5	60	380	6
18	2.7	Zn0.50, Fe0.15, P0.05	785	750	10	60	420	6
19	2.9	Zn1.2, In0.10, Fe0.16, P0.03	795	750	5	30	420	6
20	3.1	Sn0.15, P0.15	805	770	10	50	400	6
21	2.6	Mn0.15, P0.10	780	750	10	60	380	6
22	2.9	Zn0.80, Ni0.25, Si0.05	795	750	10	60	380	6
23	3.3	Zn1.1, Cr0.15, Zr0.05, Mn0.05	815	770	10	60	380	6
24	3.2	Zn0.1, Ni0.25, Sn0.15	810	770	10	60	380	6

[0053]

[A table 2]

No.	組成 (単位: 質量%)		製造条件					
	Ti	その他	α - α +Cu ₃ Tl 境界線の温度 (°C)	再結晶焼鈍条件		冷間圧延 加工度 (%)	时效処理条件	
				温度 (°C)	平均結晶 粒徑 (μ m)		加熱温度 (°C)	加熱時間 (時間)
25	1.0	-	700	680	5	50	400	6
26	1.7	-	735	700	5	50	380	6
27	5.5	Ni0.50,P0.15	925	770	10	40	450	6
28	4.5	Zn0.50,Ni1.20,Sn0.50	875	770	10	40	400	6
29	2.8	Zn4.2,Ni1.30,Si0.40	790	750	10	40	380	6
30	3.1	Zn1.5,Ni1.50,Sn1.10,P0.30	805	750	5	50	380	10
31	3.0	-	800	810	25	50	380	6
32	2.9	-	795	850	30	60	380	6
33	3.2	-	810	750	10	80	360	2
34	2.7	Zn1.0,In0.30,P0.15	785	750	10	90	360	2
35	3.1	Zn1.5,Fe0.35,Mn0.15	805	750	5	60	200	6
36	3.1	Zn1.8,Sn0.50	805	750	10	50	450	50
37	3.0	-	800	770	10	50	650	0.5
38	2.9	-	795	750	10	40	450	0.5
39	2.8	-	790	750	5	50	200	50

[0054] By processing a up Norikazu ream, various kinds of test pieces were extracted from the obtained ingredient, and the characteristic test was performed. First, proof stress, tensile strength, and elongation were measured according to JISZ2201 and Z2241 0.2% by performing a tension test as a scale which evaluates spring nature and reinforcement. Next, about bending nature, the test piece of the dimension of 10mmwx100mm is extracted at a rolling direction and a right angle. A W-bending trial (JIS H 3110) is performed with various bend radii, and they are the Japan Brass Makers Association technical standards JBTA. The good bending section appearance more than Rank C is acquired by the valuation basis by T307:1999. The bending section was observed with the optical microscope and it asked for the minimum bend-radii ratio (r/t ; r : bend radii, t : test piece thickness (board thickness)) which a crack does

not generate. this valuation basis -- rank A: -- it is divided into five ranks, wrinkling nothing, rank B:wrinkling smallness, rank C:wrinkling size, rank D:crack smallness, and rank E:crack size, and when a bending test is performed by the bigger bend-radii ratio than the bend-radii ratio from which the result of C rank was obtained, an EQC or the appearance of better A-C is acquired. In addition, a bending property is inferior in the bending shaft of a W-bending trial. The rolling direction and the parallel direction (Bad Way) estimated. Moreover, bend radii were made into the distance to the inner skin of a flexural-center blank test piece, and were evaluated using the fixture which has various bend radii.

[0055] The result of the above-mentioned characteristic test is shown in tables 3 (example) and 4 (example of a comparison). In example No.1-24 of this invention, the bend-radii ratio (bend radii/board thickness) which the crack displayed as 0.2% proof stress displayed by b by a does not generate was able to be set to $a \leq 0.05 \times b - 40$, and the titanium copper alloy (assessment: good) which meets the demand in recent years with which high intensity and bending nature balanced was able to be obtained. On the other hand, since example No.of comparison25-39 were not satisfying the requirements for this invention so that it may explain below, problems, like bending nature is bad generated them to proof stress 0.2%.

[0056] No. -- in 25 and 26, since Ti content is low, proof stress is not acquired for the high intensity of two or more [800Ns //mm] 0.2%. No. -- reinforcement is lower than the alloy of the example of this invention, and a bend-radii ratio also has greatly bad bending nature at 27 and 28. Since the deposit to the grain boundary which does not contribute to the improvement in on the strength since there are too many Ti contents occurred mostly, in case it is a tension test and a bending test, since the crack occurred with the sludge as the starting point to a grain boundary, this is considered.

[0057] The example which has too many amounts of Zn, and No.30 are examples which have too many total amounts of the added accessory constituent, each of these has low conductivity and bending nature is also bad at No.29. No. -- although 31 and 32 were examples which are too high, the diameter of average crystal grain 20 micrometers or less was not obtained, and proof stress was not acquired 0.2 high%. Moreover, as compared with the example of an alloy of 0.2% proof stress of this level in the example of this invention, a bend-radii ratio is large, and bending nature is bad. In addition, No.31 were duplex grain structure. Therefore, although the diameter of average crystal grain of No.31 was smaller than 25 micrometers and No.32, the bend-radii ratio varied in 3.0-5.0. In addition, the maximum was indicated to a table 4.

[0058] No. -- bending nature is bad although proof stress was acquired 0.2 high% by shortening aging treatment time amount compared with other examples although 33 and 34 are examples which are too high. Although No.35 are an example with low aging treatment temperature, since temperature is low, aging treatment is inadequate and reinforcement is low. Aging treatment time amount is a too long example, No.36 changed into the overaging condition, and proof stress declined 0.2%.

[0059] Although aging treatment temperature is the example which is too short, since No.37 had too high aging treatment temperature, there were many amounts of dissolution of Ti, and moreover, since aging treatment temperature was short, proof stress was not acquired 0.2 sufficient%. Aging treatment time amount is a short example, and since aging is inadequate, No.38 have low 0.2% proof stress. No.39 are an example with low aging treatment temperature, and proof stress is not acquired 0.2 high% by the long aging treatment time amount of 50 hours.

[0060] As mentioned above, in a proper presentation, by performing recrystallization annealing (solution treatment) at the temperature below α -(α +Cu 3Ti) borderline, and performing subsequent cold rolling and aging treatment on proper conditions, the good relation between proof stress and a bend-radii ratio is obtained 0.2%, bending nature is not spoiled but the titanium copper alloy of high intensity is obtained in the example of an alloy of this invention. On the other hand, compared with the alloy of this invention, the good relation between proof stress and a bend-radii ratio was not obtained 0.2%, but, as for the alloy of the example of a comparison, the good ingredient of balance was obtained by neither.

[0061]

[A table 3]

No.	引張強さ (N/mm ²)	0.2%耐力 (b) (N/mm ²)	伸び (%)	0.05 ×b -40	曲げ半径比 (r/t)	導電率 (% IACS)
1	1050	900	15	5.0	3.0	14.4
2	1030	880	17	4.0	2.0	14.3
3	1030	900	15	5.0	2.0	14.1
4	1020	900	16	5.0	2.0	14.3
5	1050	940	15	7.0	3.0	13.6
6	1070	960	14	8.0	3.0	13.2
7	1030	890	17	4.5	3.0	14.2
8	880	830	23	1.5	1.0	15.3
9	970	880	18	4.0	3.0	13.4
10	1010	900	17	5.0	3.0	14.4
11	1060	920	17	6.0	3.0	14.5
12	1030	910	15	5.5	3.0	14.5
13	1070	930	10	6.5	4.0	13.4
14	1040	910	15	5.5	3.0	13.4
15	1040	920	14	6.0	3.0	13.7
16	950	850	20	2.5	0.0	13.5
17	1110	950	8	7.5	4.0	14.7
18	1010	900	14	5.0	3.0	14.0
19	970	860	18	3.0	1.0	15.1
20	1060	940	10	7.0	3.0	14.0
21	990	900	12	5.0	4.0	14.4
22	1050	930	11	6.5	3.0	13.7
23	1080	990	8	9.5	4.0	14.7
24	1040	930	11	6.5	4.0	14.6

[0062]

[A table 4]

No.	引張強さ (N/mm ²)	0.2%耐力 (b) (N/mm ²)	伸び (%)	0.05 ×b -40	曲げ半径比 (r/t)	導電率 (% IACS)
25	680	600	11	—	5.0	35.0
26	790	710	8	—	5.0	20.3
27	750	720	1	—	8.0	10.4
28	800	750	2	—	7.0	10.3
29	960	860	8	3.0	5.0	8.3
30	950	840	10	2.0	5.0	7.1
31	850	760	25	—	5.0	14.3
32	880	800	20	0.0	4.0	14.4
33	1150	970	10	8.5	>10.0	15.3
34	1180	990	15	9.5	>10.0	15.1
35	820	750	3	—	3.0	12.1
36	890	780	20	—	3.0	15.2
37	800	720	18	—	1.0	15.1
38	850	760	7	—	4.0	12.3
39	820	750	7	—	3.0	12.4

[0063] Press working of sheet metal of what performed the process to cold rolling on the same conditions as No.2 of the 1st example and No.10 was carried out except having performed the [2nd example] last recrystallization annealing on the conditions shown in a table 5. Aging treatment was performed after performing a W-bending trial on the same conditions as an example 1 to this test piece that carried out press working of sheet metal. To No.2, 380 degrees C performed aging treatment to No.10 for 6 hours for 6 hours at 400 degrees C. The various properties of a test piece were investigated by the same approach as the 1st example in the back before performing aging treatment, and the result was written together to a table 5. Like [it is ***** from a table 5 and], when the diameter of average crystal grain was 5-15 micrometers, a bend-radii ratio (r/t) is zero and it was checked that the extremely excellent bending nature is shown. Moreover, the hardness after aging treatment was 310 or more Hvs, and the tensile strength of those test pieces was also 1000 or more MPas.

[0064]

[A table 5]

No.	組成 wt%	再結晶焼鈍条件		結晶粒径 μm	時効処理前特性					時効処理後特性					評価
		℃	秒		引張強さ MPa	伸び %	導電率 %IACS	MBR/t	引張強さ MPa	0.2%耐力 MPa	伸び %	導電率 %IACS	硬さ HV		
1	2.9Ti-Cu	750	30	3	850	1	3	2	970	900	10	13.7	300	曲げ性劣	
2	2.9Ti-Cu	750	45	5	790	2	4	0	1030	880	17	14.3	315	良好	
3	2.9Ti-Cu	750	60	8	785	2	4	0	1035	948	12	12.5	320	良好	
4	2.9Ti-Cu	750	80	10	770	2	4	0	1030	920	13	13.7	310	良好	
5	2.9Ti-Cu	750	120	15	760	1	4	0	1020	920	13	14.1	315	良好	
6	2.9Ti-Cu	750	180	20	670	1	5	2	972	854	14	9.5	310	曲げ性劣	
7	3.0Ti-0.15Zr-Cu	770	20	3	820	1	2	2	980	870	10	13.7	300	曲げ性劣	
8	3.0Ti-0.15Zr-Cu	770	40	5	780	2	3	0	1015	920	15	14.2	310	良好	
9	3.0Ti-0.15Zr-Cu	770	60	8	770	2	3	0	1020	940	16	13.9	315	良好	
10	3.0Ti-0.15Zr-Cu	770	80	10	780	2	3	0	1010	900	17	14.4	310	良好	
11	3.0Ti-0.15Zr-Cu	770	120	15	760	1	3	0	1015	900	15	14.0	310	良好	
12	3.0Ti-0.15Zr-Cu	770	150	20	690	1	4	2	990	890	17	9.8	300	曲げ性劣	

[0065] The regulus or hardener of the [3rd example] electrolytic copper or oxygen free copper, and an alloying element was used as the raw material, and the copper alloy ingot of the various presentations shown in a table 6 (example) and a table 7 (example of a comparison) with a RF fusion furnace was ingoted. Next, the dead head section of these ingots (configuration: 50mmx100mmwx150mml; weight of about 7000g) was cut, after removing a surface, and after heating at 850 degrees C for 1 hour or more, material temperature was held at 600 degrees C or more, and water cooling was hot-rolled and carried out to 8mm in thickness. In addition, the material temperature at the time of hot rolling was measured by 2 color type pyrometer by which temperature compensation was carried out beforehand. Then, after removing the rolling oil which cold-worked to the predetermined board thickness of less than (95% or more of workability) 0.4mm of board thickness, and adhered to the material-list side by organic

solvents, such as an acetone, after removing by carrying out about 0.4mm thickness mechanical polishing of the surface scale of one side, aging treatment was performed on condition that predetermined using the vacuum-annealing furnace, and the test specimen was produced.

[0066]

[A table 6]

本発明の高強度チタン合金の組成、製造条件

No	組成 (mass%)		製造条件				
	Ti	その他	熱間圧延条件		冷間圧延加工度 (%)	時効処理	
			最終材料温度 (°C)	最終厚さ (mm)		温度 (°C)	時間 (hr)
1	2.3	—	680	8.0	97	380	6
2	2.6	—	700	8.0	98	380	6
3	2.9	—	730	8.6	97	380	10
4	3.2	—	700	8.0	97	380	10
5	3.4	—	710	7.5	97	360	6
6	3.6	—	730	8.0	97	360	6
7	2.9	Zn1.0, Fe0.20	700	8.0	97	400	6
8	2.6	Sn0.21	700	8.5	98	380	6
9	2.6	Cr0.10	710	7.5	96	420	6
10	3.0	Zr0.16	700	7.5	97	380	10
11	3.2	Fe0.20	720	8.0	97	380	8
12	2.7	Ni0.30	700	8.0	97	380	6
13	3.2	In0.25	680	8.0	97	380	6
14	3.0	Mn0.10	700	8.5	96	380	6
15	3.1	P0.07	700	8.5	98	360	8
16	2.8	Si0.13	710	8.0	97	420	6
17	2.7	Zn0.7, Cr0.30, Zr0.15	710	8.0	97	400	6
18	2.9	Zn1.2, In0.10, Fe0.16, P0.03	730	8.0	97	380	6
19	3.1	Sn0.15, P0.15	720	7.5	96	420	6
20	2.6	Mn0.15, P0.10	700	7.5	99	360	4
21	2.9	Zn0.8, Ni0.25, Si0.06	740	8.0	97	360	8
22	3.3	Zn1.1, Cr0.15, Zr0.05, Mn0.05	750	8.0	97	380	10
23	3.2	Zn0.1, Ni0.25, Sn0.15	710	8.0	97	380	6

[0067]

[A table 7]

比較例の合金の組成、製造条件

No	組成 (mass %)		製造条件				
	Ti	その他	熱間圧延条件		冷間圧延 加工度 %	時効処理	
			最低材料 温度 (°C)	最終板厚 (mm)		温度 (°C)	時間 (hr)
24	1.5	—	680	8.0	97	420	6
25	0.009	Zn1.5, Cr0.30, Zr0.15	680	8.0	97	420	6
26	5.5	Ni0.50, P0.15	720	3.5	※) 熱間圧延時に割れ発生		
27	4.0	Zn0.5, Ni1.20, Sn0.50	720	8.5	※) 冷間圧延時に割れ発生		
28	2.8	Zn4.2, Ni1.30, Si0.40	700	8.0	96	380	6
29	3.1	Zn1.5, Ni1.50, Sn1.10, P0.30	700	8.0	96	380	6
30	3.0	—	580	2.5	※) 冷間圧延時に割れ発生		
31	2.9	Zn1.5	580	1.5	※) 冷間圧延時に割れ発生		
32	3.2	—	700	10	85	360	6
33	2.7	Zn1.0, In0.30, P0.15	720	10	90	360	6
34	3.1	Zn1.5, Fe0.35, Mn0.15	700	8.0	97	200	6
35	3.1	Zn1.8, Sn0.50	700	8.0	96	450	50
36	3.0	—	700	8.5	98	650	0.5
37	2.9	—	720	8.5	98	450	0.5
38	2.8	—	750	8.0	95	200	50
39	2.9	—	730	8.5	97	—	—
40	3.2	—	700	8.0	97	—	—

※) 割れ発生後調査せず

[0068] And from the plate obtained according to the above-mentioned production process, various kinds of test pieces were extracted and material testing was presented. first -- as the scale which evaluates reinforcement -- JIS Z 2241 -- a tension test -- carrying out -- 0.2% proof stress and tensile strength -- and it was extended and ** was evaluated. In addition, a test piece is JIS. Z 13 No. B test piece was used by 2201. Conductivity is JIS. H It measured according to 0505. A measurement result is shown in tables 8 and 9.

[0069]

[A table 8]

本発明の高強度チタン銅合金の評価結果

No	引張強さ (MPa)	0.2%耐力 (MPa)	伸び (%)	導電率 (% IACS)	評価
1	1230	1180	3	10.2	良好
2	1270	1220	3	11.3	良好
3	1290	1240	2	11.2	良好
4	1310	1260	2	10.3	良好
5	1300	1220	2	11.4	良好
6	1310	1240	2	10.3	良好
7	1290	1220	3	11.5	良好
8	1300	1250	3	10.4	良好
9	1260	1200	4	10.3	良好
10	1280	1220	3	11.7	良好
11	1270	1200	2	11.2	良好
12	1250	1180	4	12.3	良好
13	1290	1210	3	12.2	良好
14	1280	1230	3	11.1	良好
15	1310	1250	2	10.0	良好
16	1270	1210	3	11.1	良好
17	1280	1210	3	12.0	良好
18	1290	1230	2	10.8	良好
19	1260	1200	4	11.6	良好
20	1300	1240	3	10.4	良好
21	1280	1220	3	12.1	良好
22	1280	1230	2	12.0	良好
23	1270	1220	2	11.7	良好

[0070]

[A table 9]

比較例の銅合金の評価結果

No	引張強さ (MPa)	0.2%耐力 (MPa)	伸び (%)	導電率 (% IACS)	評価
24	780	720	2	26.4	不良
25	800	720	2	55.1	不良
26	—	—	—	—	調査不能
27	—	—	—	—	調査不能
28	1280	1220	1	8.0	不良
29	1280	1220	1	7.8	不良
30	—	—	—	—	調査不能
31	—	—	—	—	調査不能
32	1160	1090	1	10.3	不良
33	1180	1100	1	10.1	不良
34	1210	1100	1	5.7	不良
35	1040	940	2	13.2	不良
36	1060	1000	1	13.1	不良
37	1250	1160	1	8.0	不良
38	1230	1130	1	5.8	不良
39	1220	1120	1	6.0	不良
40	1250	1160	2	5.8	不良

[0071] Each example of this invention of a table 8 has the tensile strength of 1200 or more MPas demanded as a fork mold connector, and No.4-6, and 8, 15 and 20 have the tensile strength of 1300 or more MPas. However, in the example of a comparison of a table 9, it is in the middle of cold rolling

between heat, and the crack occurred, No.26, and 27, 30 and 31 had bad manufacturability, and assessment of a property of them was not completed. namely, No. -- subsequent processing was not performed, although the crack generated No.26 with hot rolling and it hot-rolled to the thickness which is 35mm, since 26 and 27 had too many amounts of Ti. Although No.27 did not have generating of a crack at the time of hot rolling, the lug crack occurred with subsequent cold rolling. moreover, No. -- the temperature at the time of hot rolling was low, and turned into temperature of 600 degrees C or less in the phase of 25mm and 15mm thickness, respectively, and the lug crack generated 30 and 31 with the cold rolling after hot rolling.

[0072] Since No.24 have few amounts of Ti, its reinforcement is low. No.25 have few amounts of Ti similarly, it is the example of a Cu-Cr-Zr system copper alloy, and reinforcement is low although conductivity is high. No. -- since 28 and 29 had many contents, such as Zn, conductivity was low and lug crack ***** of No.29 was carried out during cold rolling.

[0073] No. -- since 32 and 33 have that too low of the workability of cold rolling, its reinforcement is low. No. -- since 34 and 38 have low aging temperature, even if they establish 50 hours and long aging time amount in No.38, they do not reach desired conductivity. Since No.37 have short aging time amount, they do not reach desired conductivity. No. -- since 35 and 36 are examples with long aging time amount with high or aging temperature and the workability of cold rolling before aging treatment is high, it will be in an overaging condition and high reinforcement will not be obtained.

[0074] No. -- 39 and 40 -- this invention No. -- with cold rolling of high workability, although it is the example from which being a production process with the same cold rolling, and not performing aging treatment with the alloy of 3 and 4 only differs, although obtained, the reinforcement of 1200 or more MPas has low conductivity, and it cannot use it as a fork mold connector.

[0075] As mentioned above, the titanium copper of this invention is a titanium copper alloy which has the tensile strength of 1200 or more MPas which is obtained only by the manufacture approach of this invention and is not in the former, and the conductivity more than 10%IACS. Moreover, the fork mold connector using the high intensity titanium copper of this invention has the contact pressure which matches when beryllium copper is used.

[0076] Press working of sheet metal of the thing of a publication was selected and carried out to a table 10 from what performed the process to cold rolling of the table 6 of the 3rd example of [the 4th example]. Aging treatment was performed on the same conditions as the 3rd example to this test piece that carried out press working of sheet metal. The various properties of a test piece were investigated by the same approach as the 3rd example in the back before performing aging treatment, and the result was written together to a table 10. Moreover, the heat degree of shrinkage of the test piece after aging treatment was measured, and the result was written together to a table 10. In addition, after the heat degree of shrinkage started the 100x10mm sample by making a rolling parallel direction into a longitudinal direction, it measured the distance between marking of a predetermined location using the three-dimension coordinate measuring device, measured the distance between marking again after aging treatment, and measured the rate of change of a dimension from the measured value of the dimension before and behind heating. Moreover, for the comparison, the test piece was created on the same conditions as the above using the thing and beryllium copper which are shown in a table 7, and various properties were measured by the same approach as the above. The result was written together to a table 10.

[0077]

[A table 10]

No.	組成 wt%	時効処理前特性				時効処理後特性				熱伸縮量 %	評価
		引張強さ MPa	伸び %	導電率 %IACS	引張強さ MPa	0.2%耐力 MPa	伸び %	導電率 %IACS	硬さ HV		
1	2.3Ti	1100	2	7	1230	1180	3	10	350	0.06	良好
2	2.9Ti	1170	2	7	1290	1240	2	11	360	0.05	良好
3	3.4Ti	1180	1	5	1300	1220	2	11	370	0.05	良好
4	2.9Ti-1.0Zn-0.2Fe	1160	1	5	1290	1220	3	12	360	0.06	良好
5	2.5Ti-0.10Cr	1140	2	6	1260	1200	4	10	350	0.06	良好
6	3.2Ti-0.20Fe	1150	1	5	1270	1200	2	11	350	0.06	良好
7	3.2Ti-0.25In	1160	1	5	1290	1210	3	12	360	0.05	良好
8	3.1Ti-0.07P	1180	2	4	1310	1250	2	10	370	0.05	良好
9	3.1Ti-0.15Sn-0.10P	1140	1	5	1260	1200	4	12	350	0.06	良好
10	2.9Ti-0.8Zn-0.25Ni-0.05Sn	1160	2	4	1280	1220	3	12	350	0.05	良好
11	1.5Ti	650	3	7	780	720	2	26	250	0.04	不良
12	2.8Ti-4.2Zn-1.30Ni-0.40Sn	1140	1	3	1280	1220	1	8	340	0.05	不良
13	2.7Ti-1.0Zn-0.30In-0.16P	1080	1	5	1180	1100	1	10	320	0.04	不良
14	3.1Ti-1.5Zn-0.35Fe-0.15 Mn	1170	2	3	1210	1100	1	6	320	0.05	不良
15	3.1Ti-1.8Zn-0.50Sn	980	2	5	1040	940	2	13	310	0.05	不良
16	1.9Be-0.23Co-Cu	580	15	16	1300	1200	3	25	380	0.11	非常に悪劣

[0078] As shown in a table 10, No.1-10 which are the 4th example have high conductivity while the reinforcement after aging treatment is equal to beryllium copper (No.16). On the other hand, since the content of titanium is under 2.0 mass %, No.11 have low tensile strength. Moreover, as for No.16, the heat degree of shrinkage became extremely large.

[0079]

[Effect of the Invention] As explained above, high intensity-ization of a titanium copper alloy can be attained without spoiling bending nature according to this invention, and the demanded property improvement can be aimed at as an object for pole connectors for electronic parts, and it becomes possible to supply the reliable raw material for pole connectors. Moreover, the example of this invention could attain high intensity-ization in which tensile strength matches it equal to 1200 or more MPas, and conductivity matches more than 10%IACS and beryllium copper about a titanium copper alloy, and has been improved by the copper alloy suitable for the connector of the object for pole connectors for

electronic parts, especially the fork mold of FPC, and possibility that it could respond enough as an alternative copper alloy of a beryllium copper alloy was found out. Moreover, even if plating processing is carried out after [before processing it into contact of a pole connector] processing, reinforcement hardly deteriorates, but the effectiveness of this invention is demonstrated.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-356726

(P2002-356726A)

(43) 公開日 平成14年12月13日 (2002. 12. 13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 2 2 C 9/00		C 2 2 C 9/00	
C 2 2 F 1/08		C 2 2 F 1/08	B
			Q
H 0 1 L 23/48		H 0 1 L 23/48	V
// C 2 2 C 9/02		C 2 2 C 9/02	
審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 16 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2002-31219 (P2002-31219)	(71) 出願人	397027134 日鉱金属株式会社 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
(22) 出願日	平成14年2月7日 (2002. 2. 7)	(72) 発明者	山本 道晴 茨城県日立市白銀町一丁目1番2号 日鉱 金属株式会社技術開発センター内
(31) 優先権主張番号	特願2001-43278 (P2001-43278)	(72) 発明者	野中 俊照 茨城県日立市白銀町一丁目1番2号 日鉱 金属株式会社技術開発センター内
(32) 優先日	平成13年2月20日 (2001. 2. 20)	(74) 代理人	100096884 弁理士 末成 幹生
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-94522 (P2001-94522)		
(32) 優先日	平成13年3月29日 (2001. 3. 29)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 高強度チタン銅合金及びその製造法並びにそれを用いた端子・コネクタ

(57) 【要約】

【課題】 曲げ加工性を低下させないで強度を向上させたチタン銅合金を提供する。

【解決手段】 Ti を 2. 0 質量%以上 3. 5 質量%以下を含有し、残部が銅及び不可避不純物からなるチタン銅合金において、平均結晶粒径が $20 \mu\text{m}$ 以下、かつ b で表示される 0. 2 % 耐力が 800 N/mm^2 以上で圧延方向に対し直角方向に W 曲げ試験を行った際、 a で表示される割れの発生しない曲げ半径比 (曲げ半径/板厚) が、 $a \leq 0. 05 \times b - 40$ となる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Tiを2.0質量%以上3.5質量%以下を含有し、残部が銅及び不可避不純物からなるチタン銅合金において、平均結晶粒径が $20\mu\text{m}$ 以下、かつbで表示される0.2%耐力が 800N/mm^2 以上で圧延方向に対し直角方向にW曲げ試験を行った際、aで表示される割れの発生しない曲げ半径比（曲げ半径/板厚）が、 $a \leq 0.05 \times b - 40$ となる高強度チタン銅合金。

【請求項2】 Tiを2.0質量%以上3.5質量%以下を含有し、更にZn、Cr、Zr、Fe、Ni、Sn、In、Mn、P及びSiの1種以上を総量で0.01質量%以上3.0質量%以下含有し、残部が銅及び不可避不純物からなるチタン銅合金において、平均結晶粒径が $20\mu\text{m}$ 以下、かつbで表示される0.2%耐力が 800N/mm^2 以上で圧延方向に対し直角方向にW曲げ試験を行った際、aで表示される割れの発生しない曲げ半径比（曲げ半径/板厚）が、 $a \leq 0.05 \times b - 40$ となる高強度チタン銅合金。

【請求項3】 平均結晶粒径が $3 \sim 20\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1または2に記載の高強度チタン銅合金。

【請求項4】 最終再結晶焼鈍を α 相と $\alpha + \text{Cu}_3\text{Ti}$ 相の境界線以下の温度で行って得られたことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の高強度チタン銅合金。

【請求項5】 最終再結晶焼鈍を α 相と $\alpha + \text{Cu}_3\text{Ti}$ 相の境界線以下の温度で行うことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の高強度チタン銅合金の製造方法。

【請求項6】 最終再結晶焼鈍後冷却速度 $100^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上で冷却し、その後加工度5～70%の冷間加工を施し、更に 300°C 以上 600°C 以下の温度で1時間以上15時間以下時効処理を施すことを特徴とする請求項5に記載の高強度チタン銅合金の製造方法。

【請求項7】 請求項1～4のいずれかに記載の高強度チタン銅を用いた端子・コネクタ。

【請求項8】 Tiを2.0質量%以上3.5質量%以下含有し、残部が銅及び不可避不純物からなるチタン銅合金において、プレス加工後に時効処理が行われ、結晶粒径が $5 \sim 15\mu\text{m}$ であり、かつ、時効処理前に曲げ半径が0で圧延方向に対し直角方向にW曲げ試験を行った際に割れが発生せず、上記時効処理後に硬さが 300Hv 以上となる加工組織を有することを特徴とする高強度チタン銅合金。

【請求項9】 Tiを2.0質量%以上3.5質量%以下含有し、更にZn、Cr、Zr、Fe、Ni、Sn、In、Mn、P及びSiの1種以上を総量で0.01質量%以上3.0質量%以下含有し、残部が銅及び不可避不純物からなるチタン銅合金において、プレス加工後に

時効処理が行われ、結晶粒径が $5 \sim 15\mu\text{m}$ であり、かつ、時効処理前に曲げ半径が0で圧延方向に対し直角方向にW曲げ試験を行った際に割れが発生せず、上記時効処理後に硬さが 300Hv 以上となる加工組織を有することを特徴とする高強度チタン銅合金。

【請求項10】 最終再結晶焼鈍を α 相と $\alpha + \text{Cu}_3\text{Ti}$ 相の境界線以下の温度で行って結晶粒径を $5 \sim 15\mu\text{m}$ に調整後、加工度5～50%の最終冷間圧延を行うことを特徴とする請求項8または9に記載の高強度チタン銅合金の製造方法。

【請求項11】 請求項8または9に記載の高強度チタン銅を用いた端子・コネクタ。

【請求項12】 Tiを2.0～3.5質量%含み、残部銅及び不可避の不純物からなり、引張強さが 1200MPa 以上、導電率が10%IACS以上であることを特徴とする高強度チタン銅合金。

【請求項13】 Tiを2.0～3.5質量%含み、更にZn0.05質量%以上2.0質量%未満、Cr、Zr、Fe、Ni、Sn、In、Mn、P及びSiの1種以上を総量で0.01質量%以上3.0質量%未満含有し、残部銅及び不可避の不純物からなり、引張強さが 1200MPa 以上、導電率が10%IACS以上であることを特徴とする高強度チタン銅合金。

【請求項14】 600°C 以上の温度で熱間圧延した後、続いて加工度95%以上で冷間圧延し、引き続き冷間圧延の集合組織の状態を保持して 340°C 以上 480°C 未満で1時間以上15時間未満の温度で時効処理することを特徴とする請求項12または13に記載の高強度チタン銅合金の製造方法。

【請求項15】 請求項12または13に記載の高強度チタン銅合金を用いたことを特徴とするフォーク型コネクタ。

【請求項16】 Tiを2.0質量%以上3.5質量%以下含有し、残部が銅及び不可避不純物からなるチタン銅合金において、プレス加工後に時効処理が行われ、上記時効処理後に硬さが 345Hv 以上となる加工組織を有することを特徴とする高強度チタン銅合金。

【請求項17】 Tiを2.0～3.5質量%含み、更にZn0.05質量%以上2.0質量%未満、Cr、Zr、Fe、Ni、Sn、In、Mn、P及びSiの1種以上を総量で0.01質量%以上3.0質量%未満含有し、残部銅及び不可避の不純物からなるチタン銅合金において、プレス加工後に時効処理が行われ、上記時効処理後に硬さが 345Hv 以上となる加工組織を有することを特徴とする高強度チタン銅合金。

【請求項18】 600°C 以上の温度で熱間圧延した後、続いて加工度95%以上で冷間圧延することを特徴とする請求項16または17に記載の高強度チタン銅合金の製造方法。

【請求項19】 請求項16または17に記載の高強度

チタン銅合金を用いたことを特徴とするフォーク型コネクタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は端子・コネクタ等の電子部品用に用いられる曲げ加工性に優れた高強度チタン銅合金及びその製造方法、更にそれらを用いた端子・コネクタに関するものである。また、本発明は、素材である金属材料に対して高強度の要求されるフォーク型コンタクト用として最適な高強度チタン銅合金及びその製造方法、さらに該チタン銅合金を用いたフォーク型コネクタに関するものである。

【0002】

【従来の技術】C1990等のチタンを含む銅合金（以下チタン銅合金）は、優れた加工性と機械的強度を有するため、電子部品用として端子・コネクタなどの用途で広く用いられている。一方、近年においては、電子部品の軽薄・短小化の進展が従前にもまして著しく、これに対応するため電子部品用の銅合金条にも、材料厚さが薄いことが要求されてきている。ところが、材料が薄くなったにもかかわらず、コネクタの接触圧等を維持するために材料自体の強度が高いことと、小さなスペースでその機能を果たすために部品の曲げ加工も小さな曲げ半径で施すことが要求されている。すなわち、チタン銅合金には、高導電率であることに加えて高強度で且つ曲げ加工性が良好であるという相反する特性が要求されている。

【0003】さらに、携帯電話、デジタルカメラ、ビデオカメラ等高密度実装化の進展に伴い、電子部品用の端子・コネクタ、リードフレーム等の金属材料にも過酷でかつ複雑な曲げ成形が行われるため、高強度の他に加工性としてとりわけ曲げ加工性が良好であることが要求される。

【0004】こうした状況において、チタン銅合金の曲げ加工性及び応力緩和率を改善するために、結晶粒度を $20\mu\text{m}$ を越えない熱処理条件で溶体化処理を行う製造方法に関する報告（例えば特開平7-258803号公報）がなされている。ところが、近年の端子・コネクタ等の電子部品用に用いられる銅合金素材に対する曲げ加工性の要求に対して上記改善を行ったチタン銅でも、必ずしも満足できる曲げ加工性を有しているとはいえないのが現状である。チタン銅合金について要求を満足させるためには、強度と曲げ加工性の相関を改善することが必要であり、そのためにはチタン銅合金の製造方法も改善することが必要となる。

【0005】また、従来より、電子部品用銅合金の引張強さが $500\sim 800\text{MPa}$ の中程度の強度が要求される場合には、黄銅、りん青銅、洋白、更に高導電性が要求される時には、Cu-Ni-Si系、Cu-Cr-Zr系、Cu-Cr-Sn系の銅合金が使用されており、

また 900MPa 程度以上の高強度が要求される場合には、ベリリウム銅、チタン銅が使用されている。

【0006】こうした中で、最近ではFPC（フレキシブルプリント配線板）の需要が増え、FPC用のコネクタも改良が加えられている。フォーク型コネクタはFPC用のコネクタに使用され、金属材料の面で接触する汎用のコネクタと異なり、基板とは、銅合金板の破面で接触させる構造である。そのため、曲げ加工は行われず、フォーク型コネクタとしては、曲げ加工性が良好ではなくとも、強度が高いことが第一に要求される。

【0007】具体的にフォーク型コネクタとしては、最低でも 1000MPa 以上の引張強さが必要であり、多様な設計に対応できるためには 1200MPa 以上の引張強さが必要である。

【0008】ステンレス鋼は高強度のもの、例えばSU301では 1200MPa を超える引張強さを有する材料もあるが、ステンレスは導電率 2.4% IACS程度と低く、フォーク型コネクタ用としては使用できない。フォーク型コネクタとしては、最低でも 10% IACSの導電率が必要である。

【0009】 1200MPa 以上の引張強さを有する銅合金としては、ベリリウム銅がある。また、高強度銅合金としては、チタン銅も有力であるが、 1200MPa 以上の引張強さを得るには、4質量%チタンを含有させ、更にMTH（時効加工加熱処理）等の特殊な処理を行わなければならない（講座・現代の金属学 材料編5 非鉄材料、p78（日本金属学会）等）。

【0010】しかしながら、4質量%Tiを含有するチタン銅は加工性が悪く、熱間圧延にて割れ、冷間圧延にて耳割れが発生しやすいため、工業的に歩留よく製造するのは難しく、電子部品用素材として、商業的に拡販することは困難である。また、MTH処理は、時効処理後のチタン銅を更に冷間圧延し、その後熱処理するプロセスであるが、時効処理後のチタン銅合金を冷間圧延することは、耳割れ等が発生し易く、製造が困難である。

【0011】一方、3質量%Tiを含有するチタン銅（C1990）は従来の製造法ではせいぜい 1000MPa 程度の引張強さしか得られない。また、特開平7-258803では、チタン銅合金について結晶粒が $20\mu\text{m}$ を越えない熱処理条件で溶体化処理を行う製造方法に関する報告がなされ、従来の同材料と比べて特に強度が低下せずに曲げ特性の優れた材料が製造できることが知られているが、高強度のチタン銅は得られていない。したがって、 1200MPa 以上の引張強さを有する銅合金としては、ベリリウム銅以外の銅合金はなく、独占的な市場であった。

【0012】しかしながら、ベリリウム銅も最適な銅合金ではなく、応力緩和特性はチタン銅に劣り、決して満足できるものではなかった。よって、Tiを $2.0\sim$

3. 5質量%含有するチタン銅合金について、従前より更に高強度である1200MPa以上の引張強さが得られれば、応力緩和特性を含めて最適な高強度銅合金となりうるため、改善が待たれている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる点に鑑みて為されたものであり、チタン銅合金について曲げ加工性を低下させないで強度を向上させた端子・コネクタ材料を提供することを目的としている。また、本発明は、引張強さがペリリウム銅に匹敵する1200MPa以上、導電率が10%IACS以上を有する高強度チタン銅合金、及びその製造方法、並びに該高強度チタン銅合金を用いた電子部品、特にフォーク型コネクタを提供することを目的としている。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、チタン銅合金の最終の再結晶焼鈍条件（溶体化処理条件）およびその後の冷間圧延条件及び時効処理条件を調整し、最終熱処理後に各特性値間の相関を調査することにより、曲げ加工性を低下させないで強度を向上させた特性を有するチタン銅合金素材を安定的に得ることを見出した。

【0015】本発明は上記知見に基づいてなされたもので、Tiを2.0質量%以上3.5質量%以下を含有し、残部が銅及び不可避不純物からなるチタン銅合金において、平均結晶粒径が $20\mu\text{m}$ 以下、かつbで表示される0.2%耐力が $800\text{N}/\text{mm}^2$ 以上で圧延方向に対し直角方向にW曲げ試験を行った際、aで表示される割れの発生しない曲げ半径比（曲げ半径/板厚）が、 $a \leq 0.05 \times b - 40$ となることを特徴としている。

【0016】本発明の第2の特徴は、Tiを2.0質量%以上3.5質量%以下を含有し、更にZn、Cr、Zr、Fe、Ni、Sn、In、Mn、P及びSiの1種以上を総量で0.01質量%以上3.0質量%以下含有し、残部が銅及び不可避不純物からなるチタン銅合金において、平均結晶粒径が $20\mu\text{m}$ 以下、かつbで表示される0.2%耐力が $800\text{N}/\text{mm}^2$ 以上で圧延方向に対し直角方向にW曲げ試験を行った際、aで表示される割れの発生しない曲げ半径比（曲げ半径/板厚）が、 $a \leq 0.05 \times b - 40$ となるものである。

【0017】以下、上記数値限定の根拠を本発明の作用とともに説明する。なお、以下の説明において「%」は「質量%」を意味するものとする。

A. Ti: 2.0~3.5%

TiにはCu-Ti合金を時効処理した際にスピノーダル分解を起こして母材中に濃度の変調構造を生成し、これにより非常に高い強度を確保する作用があるが、その含有率が2.0%未満では所望の強化が期待できず、一方3.5%を越えてTiを含有させると粒界反応型の析出を起こし易くなって逆に強度低下を招いたり、加工性を劣化したりする。よって、Ti含有量は2.0~3.

5%と規定した。

【0018】B. Zn、Cr、Zr、Fe、Ni、Sn、In、Mn、P、Si: 総量で0.01~3.0% Cr、Zr、Fe、Ni、Sn、In、Mn、P及びSiは、いずれもCu-Ti合金の導電性を大きく低下させず粒界反応型析出を抑制し、結晶粒径を微細にし、さらに時効析出により強度を上昇させるなどの作用を有している。また、Sn、In、Mn、P及びSiは固溶強化によりCu-Ti合金の強度を向上させる作用を有している。したがって、必要に応じてこれらの元素が1種または2種以上添加されるが、その含有量が総量で0.01%未満では前記作用による所望の効果が得られず、一方総量で3.0%を越える含有量になるとCu-Ti合金の導電性及び加工性を著しく劣化させる。よって、1種の単独添加或いは2種以上の複合添加がなされるZn、Cr、Zr、Fe、Ni、Sn、In、Mn、P及びSiの含有量は、総量で0.01%~3.0%と定めた。

【0019】ここで、上記添加元素のうちZnは、Cu-Ti合金の導電性を低下させずに半田の熱剥離を抑制する作用が期待できるため、特に好適に添加されるが、その含有量が0.05%未満では所望の効果が得られず、また2.0%を越えると導電性及び応力緩和特性が劣化する。よって、Znの含有量は0.05%~2.0%であることが望ましい。

【0020】C. チタン銅合金の特性

チタン銅合金が端子・コネクタ材として用いられるためには、特に、その材料強度と共に複雑な部品加工を施されて使用されるために曲げ加工性が重要である。部品設計をする際には、材料強度の指標である0.2%耐力と、材料板厚に対して種々の曲げ半径で曲げ加工を施したときの曲げ部の状況によって評価される曲げ特性とが考慮される。本発明者等は、近年の電子部品に要求される強度と板厚に応じた曲げ加工性を定量的に解析した結果、以下に示すように、両者をバランスさせた一定の尺度を見出した。

【0021】すなわち、本発明は、bで表示される0.2%耐力が $800\text{N}/\text{mm}^2$ 以上で圧延方向に対し直角方向にW曲げ試験を行った際、aで表示される割れの発生しない曲げ半径比（曲げ半径/板厚）が、 $a \leq 0.05 \times b - 40$ であることにより、高強度と曲げ加工性をバランスさせて近年の要求に応えることができるチタン銅合金を提供し得たものである。なお、チタン銅合金の0.2%耐力を $800\text{N}/\text{mm}^2$ 以上と規定したのは、 $800\text{N}/\text{mm}^2$ 未満であると、チタン銅合金としての高強度特性を十分に生かし切れないからである。また、本発明において、結晶粒径の測定はJIS H 0501に準じて、切断法により求めた値を使用する。

【0022】チタン銅合金の強度を向上させるためには、合金元素の添加による固溶強化、時効処理温度を適

正にして析出強化させること及び時効前の加工度を適正にした加工硬化による強化があり、従来はこれらを組み合わせることによって所望の材料特性を確保していた。ところが、こうした強化機構のみで強度を向上させると曲げ性が劣化し、所望とする材料特性の領域に達しない場合が生じた。そこで、本発明者等は種々の試験を実施したところ、結晶粒度に対して強度と曲げ特性の相関があり、0.2%耐力と曲げ半径比の上記のような関係を得るためには、平均結晶粒径が20 μ m以下である必要があることを見出した。

【0023】なお、材料の強度を低下させずに曲げ特性を向上させるには、結晶粒度を厳密に規定し、かつ最終の再結晶焼鈍条件、冷間加工度及び時効処理温度を適正にする必要がある。また、本発明は、上記のようなチタン銅合金を用いた端子・コネクタでもある。

【0024】次に、本発明のチタン銅合金の製造方法は、最終再結晶焼鈍を図1に示す α 相と $\alpha + \text{Cu}_3\text{Ti}$ 相の境界線L以下の温度で行うことで上記チタン銅合金を製造することを特徴としている。

【0025】本発明においては、最終の再結晶焼鈍条件とこれに続く冷間加工、更に時効処理の条件を規定することが基本となっている。最終の再結晶焼鈍条件はその後続く加工を容易にするため、並びに材料の特性及び結晶粒度を調整するために行われる。

【0026】従来、結晶粒度が20 μ mを越えないチタン銅合金を製造するには、処理温度をTiの固溶領域に定めて処理時間を適正にすることによって結晶粒度を調整する方法が取られている。しかしながら、高温短時間での溶体化処理により再結晶させる場合、結晶粒径の均一性が不十分なために、強度の向上は図れるものの曲げ加工性が悪くなるとともに特性のばらつきが生じ、20 μ m以下の結晶粒径にてチタン銅合金の高強度化の安定化を図ることは困難であった。

【0027】そこで、本発明者等は再結晶焼鈍に関する種々の試験を行った結果、各組成に対し、固溶-析出の境界である $\alpha - (\alpha + \text{Cu}_3\text{Ti})$ 境界線L以下の温度、すなわち、含有する全てのTiがCu中に固溶する温度領域ではなく、一部析出が起こる温度領域にて、平均結晶粒径が20 μ mを越えない時間再結晶焼鈍を行うと、強度を低下させないで曲げ加工性が良好であり、しかも特性のばらつきが小さいチタン銅合金を提供することができることを見出した。なお、 $\alpha - (\alpha + \text{Cu}_3\text{Ti})$ 境界線Lの温度y(°C)については、簡略的にTi濃度をx(%)とし、 $y = 50x + 650$ で近似することができる。なお、結晶粒が微細になれば曲げ加工性は良好になるが、平均結晶粒径が3 μ m未満になると、未再結晶部が残存することがあり、曲げ加工性が劣化することがあるため、平均結晶粒径は20 μ m以下、好ましくは3~20 μ mとする。

【0028】また、再結晶焼鈍後の冷却速度を100°C

/秒以上とすることが望ましい。これは、冷却速度が100°C/秒を下回ると冷却時にスピノーダル分解を起こして材料が硬化し、その後の加工が困難になるためである。このため、加熱炉を出た材料表面を水や気水によって冷却することが、上記冷却速度を確保しかつ材料を均一に冷却するために好ましい。

【0029】さらに、上記のような0.2%耐力と曲げ加工性の特性の相関を得るには、再結晶焼鈍条件の他にその後の冷間加工度と時効処理条件を厳密に規定する必要がある。再結晶焼鈍された材料は、殆どのTiが固溶され、冷間圧延によって加工された後、時効処理が施される。その冷間圧延時の加工度は、5~70%以下とすることが望ましい。これは、5%未満の加工度では、加工硬化による強度の向上が小さいために所望の強度が得られず、一方、加工度が70%を超えると時効処理条件を適正にすることによって高い強度は得られるものの、曲げ加工性が劣化して上記のような0.2%耐力と曲げ加工性の特性の相関特性を得ることができないためである。

【0030】また、時効処理条件は300°C以上600°C以下であることが望ましい。これは、時効処理温度が300°C未満であると十分に時効処理が施されずに材料強度が向上せず、一方、600°C以上の温度にて時効処理を行っても固溶Ti量が多く(析出物量が少なく)、所望の強度が得られないためである。また、時効時間は、1時間以上15時間以下であることが望ましい。これは、1時間未満では時効による強度、導電性の向上が期待できず、一方、15時間を超えると著しい過時効による強度低下が起こるためである。

【0031】以上のように、本発明は、時効硬化型銅合金であるチタン銅合金であって曲げ加工性に優れた高強度のものであり、小型で優れた曲げ加工性、高強度が要求される端子・コネクタに適用される。また、端子・コネクタのコンタクトに加工前、又は加工後にめっき処理されても強度、曲げ加工性は殆ど劣化せず、本発明の効果は発揮される。

【0032】上記のような高強度チタン銅は、一般に、時効処理の後にプレス加工が行われる。本発明者等は、プレス加工後に時効処理を行うとともに結晶粒度の範囲を上記よりも限定することにより、曲げ加工性がさらに向上されることを見出した。すなわち、本発明の第3の特徴は、Tiを2.0質量%以上3.5質量%以下含有し、残部が銅及び不可避不純物からなるチタン銅合金において、プレス加工後に時効処理が行われ、結晶粒度が5~15 μ mであり、かつ、時効処理前に曲げ半径が0で圧延方向に対し直角方向にW曲げ試験を行った際に割れが発生せず、上記時効処理後に硬さが300HV以上、好ましくは310HV以上となる加工組織を有するものである。

【0033】また、本発明の第4の特徴は、Tiを2.

0質量%以上3.5質量%以下含有し、更にZn、Cr、Zr、Fe、Ni、Sn、In、Mn、P及びSiの1種以上を総量で0.01質量%以上3.0質量%以下含有し、残部が銅及び不可避不純物からなるチタン銅合金において、プレス加工後に時効処理が行われ、結晶粒度が5~15 μ mであり、かつ、時効処理前に曲げ半径が0で圧延方向に対し直角方向にW曲げ試験を行った際に割れが発生せず、上記時効処理後に硬さが300Hv以上、好ましくは310Hv以上となる加工組織を有するものである。

【0034】上記のような高強度チタン銅合金は、最終再結晶焼鈍を α 相と $\alpha + Cu_3Ti$ 相の境界線以下の温度で行って結晶粒度を5~15 μ mに調整後、加工度5~50%の最終冷間圧延を行うことで製造することができる。また、時効処理条件は、上記第1、第2の特徴と同じ条件とすることができ、そのような製造方法も本発明の特徴である。さらに、第3および第4の特徴も小型で優れた曲げ加工性、高強度が要求される端子・コネクタに適用され、そのような端子・コネクタも本発明の特徴である。

【0035】次に、本発明者らは、チタン銅合金の製造工程を検討し、熱間圧延条件、その後の冷間圧延条件、それに続く時効処理条件を調整することにより、1200MPa以上の引張強さを有する高強度チタン銅合金を安定的に得ることが可能であることを見出した。

【0036】すなわち、本発明の第5の特徴は、Tiを2.0~3.5質量%含み、残部銅及び不可避的不純物からなる高強度チタン銅合金であって、引張強さが1200MPa以上、導電率が10%IACS以上のものである。

【0037】また、本発明の第6の特徴は、Tiを2.0~3.5質量%含み、更にZn0.05質量%以上2.0質量%未満、Cr、Zr、Fe、Ni、Sn、In、Mn、P及びSiの1種以上を総量で0.01質量%以上3.0質量%未満含有し、残部銅及び不可避的不純物からなる高強度チタン銅合金であって、引張強さが1200MPa以上、導電率が10%IACS以上のものである。

【0038】上記高強度チタン銅合金は、600℃以上の温度で熱間圧延した後、続いて加工度95%以上で冷間圧延し、引き続き冷間圧延の集合組織の状態を保持して340℃以上480℃未満で1時間以上15時間未満の温度で時効処理することで製造することができる。

【0039】また、本発明は、上記第5、第6の特徴を有する高強度チタン銅合金を用いたフォーク型コネクタでもある。

【0040】第5、第6の特徴において成分の限定理由は上記第1、第2の特徴と同じである。第5、第6の特徴における特性値の限定理由は以下のとおりである。

①引張強さ：FPC用のフォーク型コネクタは、金属

材料の面で接触する汎用のコネクタと異なり、基板とは、銅合金板の破面で接触させる構造であり、曲げ加工は行われない。そのため、強度が高いことが第一に要求される。本発明では、強度の指標として引張強さを用いた。フォーク型コネクタとして要求される引張強さは、黄銅、りん青銅、洋白等の汎用銅合金で得られる引張強さでは十分でなく、フォーク型コネクタ用として多様な設計に対応可能とするためには、1200MPa以上の引張強さが必要である。

【0041】②導電率：FPC用のフォーク型コネクタ用の金属材料としては、強度が高いことが第一に要求されるが、フォーク型コネクタは金属材料の破面で接触する構造であるため、他のコネクタに比べて接触抵抗が大きい。対応として、接触部に金めっきして使用されるが、金属材料としても、ある程度の導電性が要求される。ステンレス鋼は高強度の材料もあるが、導電性が低く、コンタクト部で発生した熱を放散しにくい。最低でも10%IACSの導電率が必要である。

【0042】第5、第6の特徴を有する高強度チタン銅合金は、以下のようにして製造することができる。従来、チタン銅合金の強度を向上させる製造工程としては、熱間圧延後、冷間圧延・熱処理を適宜行なった後、熱処理（溶体化処理）を施して結晶粒を20 μ m以下に調整し、かつ最終冷間圧延の加工度、及び時効処理温度を適正にする方法があり、これによって引張強さが1000MPa程度で、かつ曲げ性の優れた材料を製造できる（特開平7-258803）。ところが、製造性を考慮し、Ti量が2.0~3.5質量%の範囲において、この製造方法にて、引張強さが1200MPa以上の高強度チタン銅を製造することは未だ達成されてない。また、前述のMTH処置についてもTi量が2.0~3.5質量%の範囲では1200MPa以上の引張強さは得られていない。

【0043】本発明の製造方法においては、「熱間圧延での材料温度」「時効処理前の冷間圧延の加工度」「時効処理条件」を規定することが基本となっている。

①熱間圧延：熱間圧延は、鑄造組織を均質化し更に高温で圧延することによって動的再結晶を起こさせて、その後の加工を容易にするが、熱間圧延時に材料温度が600℃以下になるとチタン銅合金はスピノーダル分解を起こして急激に硬化するため、それ以降の冷間加工が困難になると共に特性のばらつきが生じる。したがって、熱間圧延時の材料温度を600℃以上に保持して行うこととした。また、熱間圧延後の冷却は、急冷しなければ材料が硬化し、その後の圧延加工が困難になることから、水冷等によって材料の冷却速度を200℃/秒以上とすることが好ましい。

【0044】②冷間圧延：従来、チタン銅合金は、熱間圧延後に冷間圧延と焼鈍が適宜行われ、冷間圧延にて所定の板厚とした後、更に時効処理の前に高温短時間の熱

処理（溶体化処理）が施されていた。すなわち、熱処理は材料特性を調整すること及びその後の加工を容易にするために行うのであるが、熱間圧延終了から時効処理までの間に、熱処理を施すために、冷間圧延の適度な加工度が設定できず、強度が低下し、所望の高強度を得ることが困難となる。

【0045】ところが、前記熱間圧延の加工条件を厳密に規定することによって、その後の冷間圧延でも95%以上の強加工が可能となる。ここで、冷間加工の加工度を95%以上としたのは、一般に加工度が高くなるにしたがって強度が上昇するが、その後の時効処理にて1200MPa以上の引張強さを得るためには、加工度を厳密に規定する必要がある、加工度95%以上によって1200MPa以上の引張強さを得ることが可能となるためである。

【0046】③時効処理：さらに、冷間圧延を終えた材料は、より強度を向上させると共に、伸びとばね性、導電率等の特性を改善するために、時効処理が施される。この時の時効処理条件を340℃以上480℃未満としたのは、時効処理温度が340℃未満であると十分に時効処理が施されずに強度、導電性が向上しないためであり、480℃以上であると、時効処理前の冷間圧延加工度が95%以上と強加工であるために、短時間の時効処理でも過時効状態となり、強度が低下し所望の特性が得られないため、340℃以上480℃未満の温度範囲とした。

【0047】また、時効処理時間を1時間以上15時間未満としたのは、1時間未満では時効による強度、導電性の向上が期待できず、15時間以上であると、著しい過時効による強度低下が起こるために1時間以上15時間未満とした。

【0048】上記のような高強度チタン銅は、一般に、時効処理の後にプレス加工が行われる。本発明者等は、プレス加工後に時効処理を行うことにより、時効処理後の寸法変化を大幅に低減できることを見出した。すなわち、本発明の第7の特徴は、Tiを2.0質量%以上3.5質量%以下含有し、残部が銅及び不可避不純物からなるチタン銅合金において、プレス加工後に時効処理が行われ、上記時効処理後に硬さが345HV以上となる加工組織を有するものである。

【0049】また、本発明の第8の特徴は、Tiを2.0～3.5質量%含み、更にZn0.05質量%以上2.0質量%未満、Cr、Zr、Fe、Ni、Sn、In、Mn、P及びSiの1種以上を総量で0.01質量%以上3.0質量%未満含有し、残部銅及び不可避の不純物からなるチタン銅合金において、プレス加工後に時効処理が行われ、上記時効処理後に硬さが345HV以上となる加工組織を有するものである。

【0050】上記第7、第8の特徴を有する高強度チタン銅は、600℃以上の温度で熱間圧延した後、続いて加工度95%以上で冷間圧延して製造することができ、そのような製造方法も本発明の特徴である。また、第7、第8の特徴を有する高強度チタン銅は、フォーク型コネクタに特に好適であり、そのようなフォーク型コネクタも本発明の特徴である。

【0051】

【実施例】〔第1実施例〕本発明を特に好ましい合金組成範囲を示す第1実施例により更に具体的に説明する。まず、電気銅あるいは無酸素銅を原料とし、高周波溶解炉にて表1（実施例）及び表2（比較例）に示す各種組成の銅合金インゴット（50mm^t×100mm^w×200mm^l）を溶製した。次に、これら各インゴットを850～950℃の温度で1時間加熱後、熱間圧延を行い8mm厚さの板を得た。なお、その際の熱間圧延後の材料温度は650℃以上とし、熱間圧延後は材料を水冷した。次いで、板の表面の酸化層を研磨して除去後、圧延と再結晶焼鈍を繰り返し、適宜酸洗を行った後、表1、2の条件にて再結晶焼鈍（溶体化処理）を行った後、冷間圧延、時効処理を行い、0.2mm厚さの材料を得た。なお、再結晶焼鈍後の冷却は熱処理後水中に投入することにより行った。この時の冷却速度は200℃/秒以上であることを、材料表面に熱電対を取り付けることにより確認した。また、表中には、 $\alpha-(\alpha+Cu_3Ti)$ 境界線の温度を前述した簡略式（ $y=50x+650$ ）にて求めた値を付記する。表1に示すように、本発明では $\alpha-(\alpha+Cu_3Ti)$ 境界線以下であって50℃以内の温度で再結晶焼鈍を行った。

【0052】

【表1】

【0053】

No.	T1	組成 (単位: 質量%) その他	製造条件				
			α - α +Cu, T1 境界線の温度 (°C)	再結晶 温度 (°C)	平均結晶 数値 (μ m)	冷間圧延 加工度 (%)	時効処理条件 加熱温度 (°C) 加熱時間 (時間)
1	3.2	-	810	770	10	50	380 6
2	2.9	-	795	750	5	40	400 6
3	2.6	-	780	750	5	40	420 6
4	2.4	-	770	750	5	40	420 6
5	3.5	-	825	770	10	50	400 6
6	3.0	-	800	770	10	50	400 6
7	2.9	Zn1.0	795	750	10	50	380 10
8	2.2	Sn0.21	760	750	10	30	380 10
9	2.5	Cr0.10	775	750	10	65	380 6
10	3.0	Zr0.15	800	770	10	60	380 6
11	3.2	Fe0.20	810	750	5	50	400 6
12	2.7	Ni0.30	785	750	10	50	380 6
13	3.2	In0.25	810	770	5	40	420 6
14	3.0	Mn0.10	800	750	10	50	380 10
15	3.1	P0.07	805	750	5	50	400 10
16	2.8	Si0.13	790	750	10	30	380 6
17	2.7	Zn0.70, Cr0.30, Zr0.15	785	750	5	60	380 6
18	2.7	Zn0.50, Fe0.15, P0.05	785	750	10	60	420 6
19	2.9	Zn1.2, In0.10, Fe0.16, P0.03	795	750	5	30	420 6
20	3.1	Sn0.15, P0.15	805	770	10	50	400 6
21	2.6	Mn0.15, P0.10	780	750	10	60	380 6
22	2.9	Zn0.80, Ni0.25, Si0.05	795	750	10	60	380 6
23	3.3	Zn1.1, Cr0.15, Zr0.05, Mn0.05	815	770	10	60	380 6
24	3.2	Zn0.1, Ni0.25, Sn0.15	810	770	10	60	380 6

【表2】

No.	組成 (単位: 質量%)		製造条件					焼鈍処理条件	
	Ti	その他	α - α +Cu ₃ Ti 境界線の温度 (℃)	再結晶焼鈍条件 温度 (℃)	平均結晶 粒径 (μ m)	冷間圧延 加工度 (%)	加熱温度 (℃)	加熱時間 (時間)	
25	1.0	-	700	680	5	50	400	6	
26	1.7	-	735	700	5	50	380	6	
27	5.5	Ni0.50,P0.15	925	770	10	40	450	6	
28	4.5	Zn0.50,Ni1.20,Sn0.50	875	770	10	40	400	6	
29	2.8	Zn4.2,Ni1.30,Si0.40	790	750	10	40	380	6	
30	3.1	Zn1.5,Ni1.50,Sn1.10,P0.30	805	750	5	50	380	10	
31	3.0	-	800	810	25	50	380	6	
32	2.9	-	795	850	30	60	380	6	
33	3.2	-	810	750	10	80	360	2	
34	2.7	Zn1.0,In0.30,P0.15	785	750	10	90	360	2	
35	3.1	Zn1.5,Fe0.35,Mn0.15	805	750	5	60	200	6	
36	3.1	Zn1.8,Sn0.50	805	750	10	50	450	50	
37	3.0	-	800	770	10	50	650	0.5	
38	2.9	-	795	750	10	40	450	0.5	
39	2.8	-	790	750	5	50	200	50	

【0054】上記一連の処理を施すことにより得られた材料から各種の試験片を採取して特性試験を行った。まず、ばね性及び強度を評価する尺度として引張試験を行うことによって、0.2%耐力、引張強さ及び伸びをJIS Z 2201及びZ 2241に従って測定した。次に、曲げ加工性については10mm \times 100mm¹の寸法の試験片を圧延方向と直角に採取し、W曲げ試験(JIS H 3110)を各種曲げ半径で行い、日本伸銅協会技術標準J B T A T 307:1999による評価基準でランクC以上の良好な曲げ部外観が得られる、割れの発生しない最小の曲げ半径比(r/t : r ; 曲げ半径、 t ; 試験片厚さ(板厚))を、曲げ部を光学顕微鏡により観察して求めた。この評価基準はランクA: しわ無し、ランクB: しわ小、ランクC: しわ大、ランクD: 割れ小、ランクE: 割れ大の5ランクに分け

られ、Cランクの結果が得られた曲げ半径比より大きな曲げ半径比で曲げ試験を行った場合は、同等若しくはより良好なA~Cの外観が得られる。なお、W曲げ試験の曲げ軸は、曲げ特性が劣る圧延方向と平行方向(Bad Way)により評価した。また、曲げ半径は、曲げ中心から試験片の内周面までの距離とし、種々の曲げ半径を有する治具を用いて評価した。

【0055】表3(実施例)および4(比較例)に上記特性試験の結果を示す。本発明の実施例No. 1~24では、 b で表示される0.2%耐力と、 a で表示される割れの発生しない曲げ半径比(曲げ半径/板厚)が $a \leq 0.05 \times b - 40$ となり、高強度と曲げ加工性とがバランスされた近年の要求に応えるチタン銅合金(評価: 良好)を得ることができた。これに対して、比較例No. 25~39は、以下に説明するように、本発明の要

件を満たしていないため、0.2%耐力に対して、曲げ加工性が悪い等の問題が発生した。

【0056】No. 25, 26ではTi含有量が低いため、0.2%耐力が800N/mm²以上の高強度が得られない。No. 27, 28では、強度が本発明の実施例の合金より低く、曲げ半径比も大きく曲げ加工性が悪い。これは、Ti含有量が多すぎるために、強度向上に寄与しない粒界への析出が多く発生したため、引張試験、曲げ試験の際に、粒界への析出物を起点にクラックが発生したためと考えられる。

【0057】No. 29では、Zn量が多すぎる例、No. 30は添加した副成分の総量が多すぎる例であり、これらはいずれも導電率が低く、曲げ加工性も悪い。No. 31, 32は再結晶温度が高すぎる例であるが、20μm以下の平均結晶粒径が得られず、高い0.2%耐力が得られなかった。また、本発明例における同レベルの0.2%耐力の合金例と比較すると曲げ半径比が大きく、曲げ加工性が悪い。なお、No. 31は混粒組織であった。そのため、No. 31の平均結晶粒径は25μmとNo. 32より小さいが、曲げ半径比が3.0～5.0の範囲でばらついた。なお、表4にはその最大値を記載した。

【0058】No. 33, 34は冷間圧延の加工度が高すぎる例であるが、時効処理時間を他の例に比べて短く

することにより、高い0.2%耐力は得られたが、曲げ加工性が悪い。No. 35は時効処理温度が低い例であるが、温度が低いため、時効処理が不十分で強度が低い。No. 36は時効処理時間が長すぎる例であり、過時効状態となり、0.2%耐力が低下した。

【0059】No. 37は時効処理温度が高すぎ、時効処理時間が短すぎる例であるが、時効処理温度が高すぎるため、Tiの固溶量が多く、しかも時効処理温度が短いため、十分な0.2%耐力が得られなかった。No. 38は時効処理時間が短い例であり、時効が不十分なため0.2%耐力が低い。No. 39は時効処理温度が低い例であり、50時間という長い時効処理時間でも高い0.2%耐力が得られない。

【0060】以上のように、本発明の合金例では、適正な組成において、α-(α+Cu₃Ti)境界線以下の温度にて再結晶焼鈍(溶体化処理)を行い、その後の冷間圧延、時効処理を適正な条件で行うことにより、0.2%耐力と曲げ半径比の良好な関係が得られ、曲げ加工性を損なわず、高強度のチタン銅合金が得られる。これに対して、比較例の合金はいずれも本発明の合金に比べて、0.2%耐力と曲げ半径比の良好な関係が得られず、バランスの良い材料が得られなかった。

【0061】

【表3】

No.	引張強さ (N/mm ²)	0.2%耐力 (b) (N/mm ²)	伸び (%)	0.05 ×b -40	曲げ半径比 (r/t)	導電率 (%IACS)
1	1050	900	15	5.0	3.0	14.4
2	1030	880	17	4.0	2.0	14.3
3	1030	900	15	5.0	2.0	14.1
4	1020	900	16	5.0	2.0	14.3
5	1050	940	15	7.0	3.0	13.6
6	1070	960	14	8.0	3.0	13.2
7	1030	890	17	4.5	3.0	14.2
8	880	830	23	1.5	1.0	15.3
9	970	880	18	4.0	3.0	13.4
10	1010	900	17	5.0	3.0	14.4
11	1060	920	17	6.0	3.0	14.5
12	1030	910	15	5.5	3.0	14.5
13	1070	930	10	6.5	4.0	13.4
14	1040	910	15	5.5	3.0	13.4
15	1040	920	14	6.0	3.0	13.7
16	950	850	20	2.5	0.0	13.5
17	1110	950	8	7.5	4.0	14.7
18	1010	900	14	5.0	3.0	14.0
19	970	860	18	3.0	1.0	15.1
20	1060	940	10	7.0	3.0	14.0
21	990	900	12	5.0	4.0	14.4
22	1050	930	11	6.5	3.0	13.7
23	1080	990	8	9.5	4.0	14.7
24	1040	930	11	6.5	4.0	14.6

【表4】

【0062】

解炉にて表6（実施例）及び表7（比較例）に示す各種組成の銅合金インゴットを溶製した。次に、これらのインゴット（形状：50mm \times 100mm \times 150mm；重量約7000g）の押湯部を切断し、表層を除去後、850℃で1時間以上加熱した後、材料温度を600℃以上に保持して厚さ8mmまで熱間圧延を行い、水冷した。なお、熱間圧延時の材料温度は、予め温度補正された2色式パイロメーターによって測定した。その

後、表面の酸化スケールを片面約0.4mm厚さ機械研磨することによって除去した後、板厚0.4mm未満（加工度95%以上）の所定の板厚まで冷間加工し、アセトン等の有機溶剤で材料表面に付着した圧延油を除去した後、真空焼鈍炉を用いて所定の条件で時効処理を施し、供試材を作製した。

【0066】

【表6】

本発明の高強度チタン銅合金の組成、製造条件

No	組成 (mass %)		製造条件			
	Ti	その他	熱間圧延条件		冷間圧延	時効処理
			最低材料温度 (℃)	最終板厚 (mm)	加工度 (%)	温度 (℃) 時間 (hr)
1	2.3	—	680	8.0	97	380 6
2	2.6	—	700	8.0	98	380 6
3	2.9	—	730	8.5	97	380 10
4	3.2	—	700	8.0	97	380 10
5	3.4	—	710	7.5	97	360 6
6	3.5	—	730	8.0	97	360 6
7	2.9	Zn1.0, Fe0.20	700	8.0	97	400 6
8	2.6	Sn0.21	700	8.5	98	380 6
9	2.5	Cr0.10	710	7.5	96	420 6
10	3.0	Zr0.15	700	7.5	97	380 10
11	3.2	Fe0.20	720	8.0	97	360 8
12	2.7	Ni0.30	700	8.0	97	380 6
13	3.2	In0.25	680	8.0	97	380 6
14	3.0	Mn0.10	700	8.5	96	380 6
15	3.1	P0.07	700	8.5	98	360 8
16	2.8	Si0.13	710	8.0	97	420 6
17	2.7	Zn0.7, Cr0.30, Zr0.15	710	8.0	97	400 6
18	2.9	Zn1.2, In0.10, Fe0.16, P0.03	730	8.0	97	380 6
19	3.1	Sn0.15, P0.15	720	7.5	96	420 6
20	2.8	Mn0.15, P0.10	700	7.5	99	360 4
21	2.9	Zn0.8, Ni0.25, Si0.05	740	8.0	97	360 8
22	3.3	Zn1.1, Cr0.15, Zr0.05, Mn0.05	750	8.0	97	380 10
23	3.2	Zn0.1, Ni0.25, Sn0.15	710	8.0	97	380 6

【0067】

【表7】

比較例の合金の組成、製造条件

No	組成 (mass %)		製造条件			
	Ti	その他	熱間圧延条件		冷間圧延	時効処理
			最低材料温度 (℃)	最終板厚 (mm)	加工度 (%)	温度 (℃) 時間 (hr)
24	1.5	—	680	8.0	97	420 6
25	0.009	Zn1.5, Cr0.30, Zr0.15	680	8.0	97	420 6
26	5.5	Ni0.50, P0.15	720	3.5	※) 熱間圧延時に割れ発生	
27	4.0	Zn0.5, Ni1.20, Sn0.50	720	8.5	※) 冷間圧延時に割れ発生	
28	2.8	Zn4.2, Ni1.30, Si0.40	700	8.0	96	380 6
29	3.1	Zn1.5, Ni1.50, Sn1.10, P0.30	700	8.0	96	380 6
30	3.0	—	580	2.5	※) 冷間圧延時に割れ発生	
31	2.9	Zn1.5	580	1.5	※) 冷間圧延時に割れ発生	
32	3.2	—	700	10	85	360 6
33	2.7	Zn1.0, In0.30, P0.15	720	10	90	360 6
34	3.1	Zn1.5, Fe0.35, Mn0.15	700	8.0	97	200 6
35	3.1	Zn1.8, Sn0.50	700	8.0	96	450 50
36	3.0	—	700	8.5	98	650 0.5
37	2.9	—	720	8.5	98	450 0.5
38	2.8	—	750	8.0	96	200 50
39	2.9	—	730	8.5	97	— —
40	3.2	—	700	8.0	97	— —

※) 割れ発生後調査せず

【0068】そして、上記製造工程により得られた板材から、各種の試験片を採取して材料試験に供した。まず、強度を評価する尺度としてJIS Z 2241により、引張試験を行い、0.2%耐力、引張強さ及び伸びをの評価を行なった。なお試験片は、JIS Z 2

201により13B号試験片を使用した。導電率はJIS H 0505に従って測定した。測定結果を表8、9に示す。

【0069】

【表8】

本発明の高強度チタン銅合金の評価結果

No	引張強さ (MPa)	0.2%耐力 (MPa)	伸び (%)	導電率 (% IACS)	評価
1	1230	1180	3	10.2	良好
2	1270	1220	3	11.3	良好
3	1290	1240	2	11.2	良好
4	1310	1260	2	10.3	良好
5	1300	1220	2	11.4	良好
6	1310	1240	2	10.3	良好
7	1290	1220	3	11.5	良好
8	1300	1250	3	10.4	良好
9	1260	1200	4	10.3	良好
10	1280	1220	3	11.7	良好
11	1270	1200	2	11.2	良好
12	1250	1180	4	12.3	良好
13	1290	1210	3	12.2	良好
14	1280	1230	3	11.1	良好
15	1310	1250	2	10.0	良好
16	1270	1210	3	11.1	良好
17	1280	1210	3	12.0	良好
18	1290	1230	2	10.8	良好
19	1260	1200	4	11.6	良好
20	1300	1240	3	10.4	良好
21	1280	1220	3	12.1	良好
22	1280	1230	2	12.0	良好
23	1270	1220	2	11.7	良好

【0070】

【表9】

比較例の銅合金の評価結果

No	引張強さ (MPa)	0.2%耐力 (MPa)	伸び (%)	導電率 (% IACS)	評価
24	780	720	2	26.4	不良
25	800	720	2	55.1	不良
26	—	—	—	—	調査不能
27	—	—	—	—	調査不能
28	1280	1220	1	8.0	不良
29	1280	1220	1	7.8	不良
30	—	—	—	—	調査不能
31	—	—	—	—	調査不能
32	1160	1090	1	10.3	不良
33	1180	1100	1	10.1	不良
34	1210	1100	1	5.7	不良
35	1040	940	2	13.2	不良
36	1060	1000	1	13.1	不良
37	1250	1160	1	8.0	不良
38	1230	1130	1	5.8	不良
39	1220	1120	1	6.0	不良
40	1250	1160	2	5.8	不良

【0071】表8の本発明例は、何れもフォーク型コネクターとして要求される1200MPa以上の引張強さを有し、No. 4~6、8、15、20は1300MP

a以上の引張強さを有する。しかしながら、表9の比較の例において、No. 26、27、30、31は、熱間若しくは冷間圧延途中で割れが発生し、製造性が悪く、

特性の評価ができなかった。すなわち、No. 26、27はTi量が多すぎるため、No. 26は熱間圧延にて割れが発生し、35mmの厚さまで熱間圧延を行なったが、その後の加工は行わなかった。No. 27は熱間圧延時には割れの発生はなかったが、その後の冷間圧延にて耳割れが発生した。また、No. 30、31は、熱間圧延時の温度が低く、夫々25mm、15mm厚さの段階で600℃以下の温度となり、熱間圧延後の冷間圧延にて耳割れが発生した。

【0072】No. 24はTi量が少ないため、強度が低い。No. 25も同様にTi量が少なく、Cu-Cr-Zr系銅合金の例であり、導電率は高いものの、強度が低い。No. 28、29はZn等の含有量が多いため、導電率が低く、No. 29は冷間圧延中に耳割れが発生した。

【0073】No. 32、33は冷間圧延の加工度が低すぎるため、強度が低い。No. 34、38は時効温度が低いため、No. 38にて50時間と長い時効時間を設けても所望の導電率に達しない。No. 37は時効時間が短いため、所望の導電率に達しない。No. 35、36は時効温度が高い、若しくは時効時間が長い例であり、時効処理前の冷間圧延の加工度が高いこともあり、過時効状態となり、高い強度が得られない。

【0074】No. 39、40は本発明No. 3、4の合金にて、冷間圧延までは同一の製造工程で、時効処理を行わないことだけが異なる例だが、高加工度の冷間圧延により、1200MPa以上の強度は得られるが、導電率が低く、フォーク型コネクタとしては、使用できない。

【0075】以上のように、本発明のチタン銅は、本発明の製造方法によってのみ得られるもので、従来にない1200MPa以上の引張強さ、10%IACS以上の導電率を有するチタン銅合金である。また、本発明の高強度チタン銅を用いたフォーク型コネクタは、ベリリウム銅を使用した場合に匹敵する接圧を有する。

【0076】〔第4実施例〕第3実施例の表6の冷間圧延までの工程を行ったものから表10に記載のものを選定してプレス加工した。このプレス加工した試験片に対して第3実施例と同じ条件で時効処理を施した。時効処理を行う前と後で試験片の各種特性を第3実施例と同じ方法で調査し、その結果を表10に併記した。また、時効処理後の試験片の熱伸縮率を測定し、その結果を表10に併記した。なお、熱伸縮率は、圧延平行方向を長手方向として100×10mmの試料を切り出した後、所定位置のマーキング間の距離を3次元座標測定装置を用いて測定し、時効処理後に再度マーキング間距離を測定し、加熱前後の寸法の測定値から寸法の変化率を測定した。また、比較のために、表7に示すものとベリリウム銅を用いて上記と同じ条件で試験片を作成し、上記と同じ方法で各種特性を測定した。その結果を表10に併記

した。

【0077】

【表10】

No.	組成 wt%	時効処理前特性				時効処理後特性				熱伸縮量		評価
		引張強さ MPa	伸び %	導電率 %IACS	引張強さ MPa	0.2%耐力 MPa	伸び %	導電率 %IACS	硬さ HV [*]	%		
1	2.3Ti	1100	2	7	1230	1180	3	10	350	0.06	良好	
2	2.9Ti	1170	2	7	1290	1240	2	11	360	0.05	良好	
3	3.4Ti	1180	1	5	1300	1220	2	11	370	0.05	良好	
4	2.9Ti-1.0Zn-0.2Fe	1160	1	5	1290	1220	3	12	360	0.06	良好	
5	2.5Ti-0.10Cr	1140	2	6	1260	1200	4	10	350	0.06	良好	
6	2.5Ti-0.20Fe	1150	1	5	1270	1200	2	11	350	0.06	良好	
7	3.2Ti-0.25In	1160	1	5	1290	1210	3	12	360	0.05	良好	
8	3.1Ti-0.07P	1180	2	4	1310	1250	2	10	370	0.05	良好	
9	3.1Ti-0.15Sn-0.10P	1140	1	5	1260	1200	4	12	350	0.06	良好	
10	2.9Ti-0.8Zn-0.25Ni-0.05Sn	1160	2	4	1280	1220	3	12	350	0.05	良好	
11	1.5Ti	650	3	7	780	720	2	26	250	0.04	不良	
12	2.8Ti-4.2Zn-1.30Ni-0.40Sn	1140	1	3	1280	1220	1	8	340	0.05	不良	
13	2.7Ti-1.0Zn-0.30In-0.16P	1080	1	5	1180	1100	1	10	320	0.04	不良	
14	3.1Ti-1.5Zn-0.35Fe-0.15 Mn	1170	2	3	1210	1100	1	6	320	0.05	不良	
15	3.1Ti-1.8Zn-0.50Sn	980	2	5	1040	940	2	13	310	0.05	不良	
16	1.9Be-0.25Co-Cu	560	15	16	1300	1200	3	25	380	0.11	ちひ悪劣	

【0078】表10から判るように、第4実施例であるNo. 1～10は、時効処理後の強度がベリリウム銅（No. 16）に匹敵するとともに、高い導電率を有している。これに対して、No. 11はチタンの含有率が2.0質量%未満であるため引張強度が低い。また、No. 16は、熱伸縮率が極端に大きくなった。

【0079】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、曲げ加工性を損なわずに、チタン銅合金の高強度化が図れ、電子部品用の端子・コネクタ用として、要求されていた特性改善が図れ、信頼性の高い端子・コネクタ用の素材を供給することが可能となる。また、本発明例

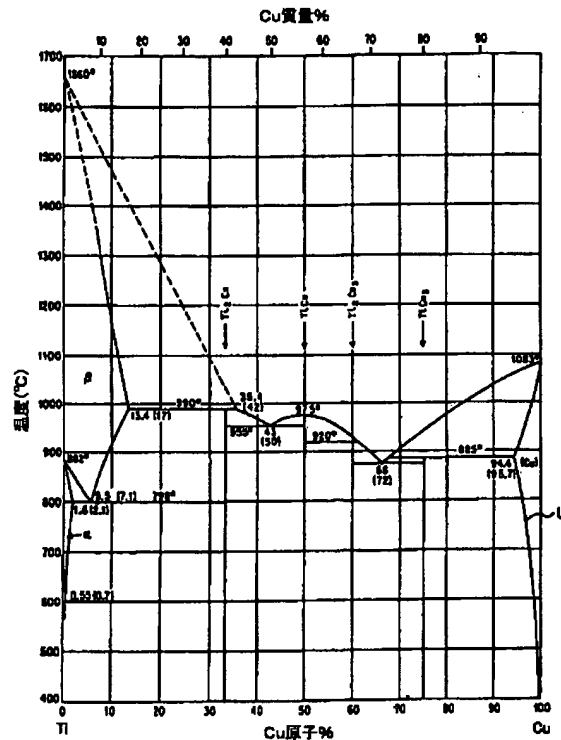
は、チタン銅合金について引張強さが1200MPa以上、導電率が10%IACS以上と、ベリリウム銅に匹敵する高強度化が図れ、電子部品用の端子・コネクタ用、特にFPCのフォーク型のコネクタに適した銅合金に改善され、ベリリウム銅合金の代替銅合金として十分対応できる可能性が見出された。 また、端子・コネ

クターのコンタクトに加工前、又は加工後にめっき処理されても強度は殆ど劣化せず、本発明の効果は発揮される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 Ti-Cu平衡状態図である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 C 9/04		C 2 2 C 9/04	
9/05		9/05	
9/06		9/06	
9/10		9/10	
C 2 2 F 1/00	6 0 2	C 2 2 F 1/00	6 0 2
	6 0 3		6 0 3
	6 2 3		6 2 3
	6 3 0		6 3 0 A
			6 3 0 C
			6 3 0 F
	6 6 1		6 6 1 A
	6 8 5		6 8 5 Z
	6 8 6		6 8 6 B
	6 9 1		6 9 1 B

692

694

691C

692A

694A

(72)発明者 梅垣 卓裕

神奈川県高座郡寒川町倉見3番地 日鉱金

属株式会社倉見工場内